

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19) Japanese Patent Office (JP)
(12) PUBLICATION OF UNEXAMINED PATENT APPLICATION (A)
(11) Patent Publication Laid-Open No.
Patent Laid-Open No. 316550/1998
(43) Laid-Open Date: December 2, 1998

(51) Int. Cl.^o Identification No. F1

| | |
|-------------|-------------|
| A 61 K 7/48 | A 61 K 7/48 |
| 7/00 | 7/00 J |
| | C |
| | K |
| | D |

Request for Examination: Not yet

Number of claims: 27 OL (Total 40 pages)

(21) Application No. Patent Application No. 122424/1997
(22) Filing Date: May 13, 1997

(71) Applicant: Kao Corporation
(72) Inventor: Shoji Abe
(72) Inventor: Kazuhiro Yamaki
(74) Agent: Patent Attorney, Mitsuyuki Aruga

(54) [Title of the Invention] COSMETIC

(57) [Abstract]

[Means for Resolution] A cosmetic containing (A) a copolymer containing a hydrophilic segment and an organo polysiloxane segment and dissolving or dispersing in water or a lower alcohol and (B) an active component.

[Effect] The cosmetic is excellent in the keeping warm of skin, the prevention/improvement effect of rough skin, the suppleness of skin, the prevention/improvement effect of the weakening of resilient, the dullness of face color, etc., the prevention/improvement effect of the formation of wrinkles, and the prevention/improvement of the formation of spot/freckles, as well as has a good using feeling, and is also excellent in the stability.

[Claims]

[Claim 1] A cosmetic containing following components (A) and (B) ;

(A) a copolymer containing a hydrophilic segment and an organo polysiloxane segment and dissolving or dispersing in water or a lower alcohol and (B) an active component.

[Claim 19] The cosmetic described in one of claims 1 to 18, wherein the component (B) is selected from ceramides, ceramide-resembling structural substances, humectants, amino acids, vegetable extracts, whitenings, anti-inflammatory

agents, singlet oxygen eliminators, antioxidants, polysaccharides, water-soluble thickeners, alcohols, sterols, and blood circulation accelerators.

[Claim 21] The cosmetic described in one of claims 1 to 18, wherein the component (B) is one kind or two or more kinds selected from amino acids and the salts thereof.

[Claim 22] The cosmetic described in one of claims 1 to 18, wherein the component (B) is one kind or two or more kinds selected from L-ascorbic acid and the derivatives thereof, hydroquinone derivatives, kojic acid and the derivatives thereof, and the placenta extracts.

[Claim 23] The cosmetic described in one of claims 1 to 18, wherein the component (B) is one kind or two or more kinds selected from vegetable extracts.

[Claim 24] The cosmetic described in claim 22, wherein the vegetable extract is one kind or two or more kinds selected from the extracts of chamonmillale Flos, tee, Puerariae Radix, clove, licorice, a loquat, Piecea, Korean carrot, a peony, a hawthorn, Ophipogon Japonicus, ginger, a pine-cone, murus bombycis Koidz., magnoliae cortex, Artemisiae capillaris, Acacia catechu, scutellaria, aloe, hibiscus Spiraea, simotuke (Spiraea Japanica

L. fil), kureson, cinchona, comfrey, rosemary, and Japanese belladonna.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention Belongs]

The present invention relates to a cosmetic being excellent in the keeping warm of skin, the prevention/improvement effect of rough skin, the prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc., the prevention/improvement effect of the formation of wrinkles, and the prevention/improvement of the formation of spot/freckles, as well as giving good using feeling, and also being excellent in the stability.

[Problems that the Invention is to Solve]

Accordingly, the object of the invention is to provide a cosmetic being excellent in the keeping warm of skin, the prevention/improvement effect of rough skin, the prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc., the prevention/improvement effect of the formation of wrinkles, and the prevention/improvement of the formation of spot/freckles, as well as giving good using feeling, and also being excellent

in the stability.

[0012]

[Means for Solving the Problems]

As the result of making intensive investigations for attaining such an object, the present inventors have found that by using a copolymer containing a hydrophilic segment and an organo polysiloxane segment and dissolving or dispersing in water or a lower alcohol together with an active component, since the copolymer forms a firm protective film on a skin, which restrains the diffusion of the active component and accelerates the penetration of the active component, a cosmetic having the synergistically increased warm keeping effect of the active component, prevention/improvement effect of rough skin, prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc., prevention/improvement effect of the formation of wrinkles, and prevention/improvement of the formation of spot/freckles, and further giving a good using feeling, and being excellent in the stability is obtained, and have accomplished the present invention.

[0013]

That is, the present invention provides a cosmetic containing the following components (A) and (B);

(A) a copolymer containing a hydrophilic segment and an organo polysiloxane segment and dissolving or dispersing in

water or a lower alcohol and (B) an active component.

[0093]

Also, the active component (B) used in the invention has some activities to skins, such as a warm-keeping effect, a skin-softening effect, a whitening effect, an anti-inflammatory effect, an anti-oxidative effect, a blood-circulation accelerating effect, effect. There is no particular restriction on such an active component, if the active component is an active component usually used for ordinary cosmetics, quasi drugs, medicines, etc., and there are for example, ceramides, ceramide-resembling structural substances, humectants, amino acids, vegetable extracts, whitenings, anti-inflammatory agents, singlet oxygen eliminators, antioxidants, polysaccharides, water-soluble thickeners, alcohols, sterols, and blood circulation accelerators.

[0124]

Also, in the component (B) used in the invention, as the amino acids and the salts thereof, there are, for example, ornithine, tryptophan, lysine, arginine, histidine, canavanine, glutamic acid, aspartic acid, serine, aranine, glycine, leucine, iso-leucine, proline, threonine, valine, methionine, cystine, hydroxyproline, phenylalanine, tyrosine, hydroxylsine, trimethylglycine, sodium asparaginate,

potassium asparaginate, magnesium asparaginate, calcium asparaginate, sodium glutamate, potassium glutamate, magnesium glutamate, calcium glutamate, glutamic acid hydrochloride, cysteine hydrochloride, histidine hydrochloride, histidine acetate, histidine phosphate, lysine hydrochloride, lysine acetate, ornithine hydrochloride, ornithine acetate, tryptophan hydrochloride, arginine-glutamate, ornithine-glutamate, lysine-glutamate, lysine-asparaginate, ornithine-asparaginate, ϵ -aminocaproic acid, etc. In these components, arginine, lysine, hydroxylysine, and histidine are preferred, and particularly, arginine is preferred.

[0125]

These amino acids and the salts thereof may be used singly or as a combination of two or more kinds thereof, also, the amino acid or the salt thereof is compounded in the whole composition in an amount of preferably from 0.0001 to 15% by weight, particularly from 0.001 to 10% by weight, and also it is further preferred to compound in an amount of from 0.01 to 8% by weight, since in this case, the warm-keeping effect, the prevention/improvement effect of the formation of wrinkles, the prevention/improvement effect of rough skin, and also the use feeling and the stability become more excellent.

[0126]

Also, in the active components (B) used in the invention, as the vegetable extracts, there are the extracts obtained from,

for example, Angelica keiskei, red bean, Acacia catechu, avogado, hydrangea leaves, Gynostemma pentaphllum Makino, hibiscus Spiraea, althaea officinalis L, ARUTEKA, arnica, almond, aloe, apricot, a nettle, orris rhizome, fennel fruit, turmeric, rosa fruits, scutellaria, phellodendron bark, Japanese coptis, barley, gumbo, Hypericum erectum, an arch angle, Ononis, Kureson, persimmon, Puerariae Radix, Valeriana fauriei Briquet, Betulaceae, Typha latifolia, Chamonmillale Flos, sieboliana Makino, oat, licorice, a raspberry, Actinidia chinesis, cinchona, cucumber, (Japanese) apricot seed, kukui nut, a Cape jasmine, Sasa albo-marginata, walnut, cinnamon, mulberry, fumigation, gentian, Geranium nepalense, Magnoliae Cortex, Korean carrot, a burdock, sesame, wheat, comfrey, rice, a sasanqua, a saffron, a hawthorn, Japanese pepper, mushroom, Rehmannia root, lithospermum root, a basil, a linden, Simotuke Spiraea Japanica L. fil., a peony, Zingeris Rhizoma, ginger, calamus, a white birch, a honeysuckle, a horsetail, stevia, Hedera helix, Hawthorn, Sambucus. nigra, Juniperus communis, Achillea millefolium L., Mentha piperita, sage, a [common] mallow, cnidium (rhizome), Japanese chirata, Murus bombycis Koidz., a soybean, Ziziphus jujuba, Thyme, tea, clove, Aurantii Nobilis pericarpium, an evening primrose, camellia, centella, Jugelans regia var. orientis, Angelica acutiloba kitagawa, Calendula officinalis, Persicse Somen, Piecea, corn, Houttuynia cordata, tomato, carrot, garlic, Rosa polyantha, malt,

Ophipogon Japonicus, a parsley, rye, an adlay, peppermint, a papaya, *Hamamelis virginiana*, rose, a Japanese eypress, a sunflower, a loquat, a butterbur, a dandelion, a grape, placenta, Hazelnut, a dishcloth ground, a safflower, a linden (lime) tree, a peony (*poeonia suffruticosa* Andr.), hops, Macadamia Nuts, a pine, a pine-cone, a horse chestnut, *Melissa*, Merry rote, a peach, malt, a [blur] cornflower, a coconut, a eucalyptus, a strawberry geranium, a lily, coix seed, a mugwort, rye, peanut, lavender, apple, a Japanese touchwood, lettuce, lemon, Chinese milk vetch, rosemary, Japanese belladonna (root), Roman chamomile, *Artemisiae capillaris*, *Agrimonia pilosa*, *Catalpa ovata*, *Thujopsis dolabrate*, Caper spurge, *Plectranthus Japonicus*, *Aurantii Fruotus Immalurus*, SENKISHI, a chickweed, a duckweed, *Artemisia capillaris* Thunbex Murray, a ginkgo, Chinese bellflower, a chrysanthemum, striped bamboo, *Sapindus mukurossi*, and *Forsythia suspensa*.

[0129]

These vegetable extracts can be used singly or as a combination of two or more kinds of them, and is compounded in an amount of preferably from 0.0001 to 20% by weight, particularly from 0.0001 to 10% by weight in the whole composition in conversion of the dry solid component, and also it is further preferred to compound in an amount of from 0.0001 to 5% by weight since in this case, the more excellent warm

keeping effect, prevention/improvement effect of the formation of wrinkles, prevention/improvement effect of rough skin, prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc., and prevention/improvement of the formation of spot/freckles are obtained, and also the use feeling and the stability become more excellent.

[0130]

In these vegetable extracts, by using particularly one or two or more kinds of the vegetable extracts selected from the extracts of chamomillale Flos, tea, Puerariae Radix, clove, licorice, a loquat, Piecea, Korean carrot, a peony, a hawthorn, Ophipogon Japonicus, ginger, a pine-cone, murus bombycis Koidz., magnoliae cortex, Artemisiae capillaris, Acacia catechu, scutellaria, aloe, hibiscus Spiraea, simotuke (*Spiraea Japanica* L. fil), kureson, cinchona, comfrey, rosemary, and Japanese belladonna, the whitening effect is synergistically increased, and also the formation of spot/freckles can be effectively prevented and improved, and at the same time the warm-keeping effect and the prevention/improvement effect of rough skin can be greatly increased.

[0136]

In the case of using these vegetable extracts, it is compounded in an amount of preferably from 0.00001 to 20% by

weight, particularly from 0.0001 to 10% by weight in the whole composition in conversion of the dry solid component, and also it is further preferred to compound from 0.0001 to 5% by weight since in this case, the sufficient prevention/improvement effect of the formation of wrinkles, prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc., the warm-keeping effect, and prevention/improvement effect of rough skin are obtained, and also the use feeling and the stability become more excellent.

[0233]

Example 1

Cosmetics of the compositions shown in Table 1 to Table 6 were produced by ordinary methods. About the cosmetics obtained, the warm-keeping effect of the skin, the prevention/improvement effect of rough skin, the prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc., the prevention/improvement effect of the formation of wrinkles, the prevention/improvement effect of the formation of spot/freckles, the use feeling, and the emulsification stability in the case of using them were evaluated. The results are shown in Table 1 to Table 6. In addition, the compounding amount of each of the vegetable extracts was shown in the value as the dry solid component.

[0234]

(Evaluation methods)

(1) The warm-keeping effect of the skin, the prevention/improvement effect of rough skin, the prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc., the prevention/improvement effect of the formation of wrinkles, the prevention/improvement effect of the formation of spot/freckles, and the use feeling: Specific 20 panelists used each of the cosmetics for 2 months and the functional evaluations were made by the following standards.

OO: In 20 panelists, at least 16 panelists decided to be good.

O: In 20 panelists, 11 to 15 panelists decided to be good.

Δ: In 20 panelists, 6 to 10 panelists were decided to be good.

×: In 20 panelists, not more than 5 panelists decided to be good.

[0235]

(2) Emulsification stability: Each of the cosmetics was stored for one month at 50°C, the state was visually evaluated by the following standards.

OO: No change is observed in the state.

O: A slight change is observed in the state.

Δ: A large change is observed in the state.

x: A separation is observed.

[Table 1]

| Components (%) | Invention Products | | |
|---|--------------------|---------|---------|
| | 1 | 2 | 3 |
| (1) Poly (N-acetyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 1) | 2 | - | - |
| (2) Poly (N-n-dodecanoylpropyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 2) | - | 2 | - |
| (3) Poly (N-acetylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 3) | - | - | 2 |
| (4) Poly (N-acetylethyleneimine)/(N-n-octanoylethyleneimine) random copolymer-modified silicone (Syn. Ex. 4) | - | - | - |
| (5) Poly (N-formylpropyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 5) | - | - | - |
| (6) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 7) | - | - | - |
| (7) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 8) | - | - | - |
| (8) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 9) | - | - | - |
| (9) Ceramide 1) | 8 | - | - |
| (10) Ceramide resemble structure substance 2) | - | 3 | - |
| (11) Ceramide resemble structure substance 3) | 1 | 1 | 8 |
| (12) Glycerol | 5 | - | 5 |
| (13) 1,3-Butylene glycol | - | 5 | - |
| (14) Arginine | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| (15) Witchazel extract 4) | 0.5 | - | - |
| (16) Peony extract 5) | - | 0.5 | - |
| (17) Thujopsis dolabratte extract 6) | - | - | 0.5 |
| (18) Chamomillale Flos extract 7) | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (19) Tea extract 8) | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (20) L-Ascorbic acid phosphoric acid ester magnesium | 2.0 | - | - |
| (21) Arubtin | - | 2.0 | - |
| (22) Kojic acid | - | - | 2.0 |
| (23) Stearyl glycyrrhetinate | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| (24) Cetanol | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| (25) Stearyl alcohol | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (26) Acidic hetero polysaccharide 9) | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (27) Acrylic acid-base polymer (Carbo Pole 981) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (28) Acrylic acid-base polymer (Bemuran TR-2) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (29) Xanthane gum | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (30) Sodium hyaluronate | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (31) Cholesterol | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| (32) dl- α -Tocopherol | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| (33) Nicotinic acid-dl- α -tocopherol | 1 | - | - |
| (34) Nicotinic acid amide | - | 1 | - |
| (35) Acetic acid-dl- α -tocopherol | - | - | 1 |
| (36) Horse chestnut extract 10) | - | - | - |
| (37) Rice germ oil | - | - | - |
| (38) Ethanol | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| (39) Perfume | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (40) Purified water | Balance | Balance | Balance |
| Warm-keeping effect | O | O | O |
| Prevention/improvement effect of rough skin | O | O | O |
| Prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc. | O | O | O |
| Prevention/improvement effect of formation of wrinkle | O | O | O |
| Prevention/improvement effect of spot/freckle | O | O | O |
| Use feeling | O | O | O |
| Emulsification stability | O | O | O |

[Table 2]

| Components (%) | Invention Products | | |
|---|--------------------|---------|---------|
| | 4 | 5 | 6 |
| (1) Poly (N-acetyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 1) | - | - | - |
| (2) Poly (N-n-dodecanoylpropyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 2) | - | - | - |
| (3) Poly (N-acetylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 3) | - | - | - |
| (4) Poly (N-acetylethyleneimine)/(N-n-octanoylethyleneimine) random copolymer-modified silicone (Syn. Ex. 4) | 2 | - | - |
| (5) Poly (N-formylpropyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 5) | - | 2 | - |
| (6) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 7) | - | - | 2 |
| (7) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 8) | - | - | - |
| (8) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 9) | - | - | - |
| (9) Ceramide 1) | 8 | - | - |
| (10) Ceramide resemble structure substance 2) | - | 3 | - |
| (11) Ceramide resemble structure substance 3) | 1 | 1 | 3 |
| (12) Glycerol | - | 5 | - |
| (13) 1,3-Butylene glycol | 5 | - | 5 |
| (14) Arginine | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| (15) Witchazel extract 4) | 0.5 | - | - |
| (16) Peony extract 5) | - | 0.5 | - |
| (17) Thujopsis dolabratte extract 6) | - | - | 0.5 |
| (18) Chamonmillale Flos extract 7) | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (19) Tea extract 8) | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (20) L-Ascorbic acid phosphoric acid ester magnesium | 2 | - | - |
| (21) Arubtin | - | 2 | - |
| (22) Kojic acid | - | - | 2 |
| (23) Stearyl glycyrhettinate | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (24) Cetanol | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| (25) Stearyl alcohol | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (26) Acidic hetero polysaccharide 9) | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (27) Acrylic acid-base polymer (Carbo Pole 981) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (28) Acrylic acid-base polymer (Bemuran TR-2) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (29) Xanthane gum | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (30) Sodium hyaluronate | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (31) Cholesterol | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| (32) dl- α -Tocopherol | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| (33) Nicotinic acid-dl- α -tocopherol | - | - | 1 |
| (34) Nicotinic acid amide | - | - | - |
| (35) Acetic acid-dl- α -tocopherol | - | - | - |
| (36) Horse chestnut extract 10) | 1 | - | - |
| (37) Rice germ oil | - | 1 | - |
| (38) Ethanol | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| (39) Perfume | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (40) Purified water | Balance | Balance | Balance |
| Warm-keeping effect | O | O | O |
| Prevention/improvement effect of rough skin | O | O | O |
| Prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc. | O | O | O |
| Prevention/improvement effect of formation of wrinkle | O | O | O |
| Prevention/improvement effect of spot/freckle | O | O | O |
| Use feeling | O | O | O |
| Emulsification stability | O | O | O |

[0238]

[Table 3]

| Components (%) | Invention Products | |
|---|--------------------|---------|
| | 7 | 8 |
| (1) Poly (N-acetylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 1) | - | - |
| (2) Poly (N-n-dodecanoylpropyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 2) | - | - |
| (3) Poly (N-acetylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 3) | - | - |
| (4) Poly (N-acetylethyleneimine)/(N-n-octanoylethyleneimine) random copolymer-modified silicone (Syn. Ex. 4) | - | - |
| (5) Poly (N-formylpropyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 5) | - | - |
| (6) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 7) | - | - |
| (7) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 8) | 2 | - |
| (8) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 9) | - | 2 |
| (9) Ceramide 1) | 3 | - |
| (10) Ceramide resemble structure substance 2) | - | 3 |
| (11) Ceramide resemble structure substance 3) | 1 | 1 |
| (12) Glycerol | 5 | - |
| (13) 1,3-Butylene glycol | - | 5 |
| (14) Arginine | 0.4 | 0.4 |
| (15) Witchazel extract 4) | 0.5 | - |
| (16) Peony extract 5) | - | 0.5 |
| (17) Thujopsis dolabratte extract 6) | - | - |
| (18) Chamomillale Flos extract 7) | 0.5 | 0.5 |
| (19) Tea extract 8) | 0.5 | 0.5 |
| (20) L-Ascorbic acid phosphoric acid ester magnesium | 2 | - |
| (21) Arubtin | - | 2 |
| (22) Kojic acid | - | - |
| (23) Stearyl glycynhetinate | 0.05 | 0.05 |
| (24) Cetanol | 0.3 | 0.3 |
| (25) Stearyl alcohol | 0.2 | 0.2 |
| (26) Acidic hetero polysaccharide 9) | 0.1 | 0.1 |
| (27) Acrylic acid-base polymer (Carbo Pole 981) | 0.2 | 0.2 |
| (28) Acrylic acid-base polymer (Bemuran TR-2) | 0.2 | 0.2 |
| (29) Xanthane gum | 0.1 | 0.1 |
| (30) Sodium hyaluronate | 0.1 | 0.1 |
| (31) Cholesterol | 1.0 | 1.0 |
| (32) dl- α -Tocopherol | 1.0 | 1.0 |
| (33) Nicotinic acid-dl- α -tocopherol | - | - |
| (34) Nicotinic acid amide | 1 | - |
| (35) Acetic acid-dl- α -tocopherol | - | 1 |
| (36) Horse chestnut extract 10) | - | - |
| (37) Rice germ oil | - | - |
| (38) Ethanol | 5.0 | 5.0 |
| (39) Perfume | 0.1 | 0.1 |
| (40) Purified water | Balance | Balance |
| Warm-keeping effect | O | O |
| Prevention/improvement effect of rough skin | O | O |
| Prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc. | O | O |
| Prevention/improvement effect of formation of wrinkle | O | O |
| Prevention/improvement effect of spot/freckle | O | O |
| Use feeling | O | O |
| Emulsification stability | O | O |

[0239]

[Table 4]

| Components (%) | Comparative Products | | |
|---|----------------------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 |
| (1) Poly (N-acetyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 1) | - | - | - |
| (2) Poly (N-n-dodecanoylpropyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 2) | - | - | - |
| (3) Poly (N-acetylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 3) | - | - | - |
| (4) Poly (N-acetylethyleneimine)/(N-n-octanoylethyleneimine) random copolymer-modified silicone (Syn. Ex. 4) | - | - | - |
| (5) Poly (N-formylpropyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 5) | - | - | - |
| (6) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 7) | - | - | - |
| (7) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 8) | - | - | - |
| (8) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 9) | - | - | - |
| (9) Ceramide 1) | 3 | - | 3 |
| (10) Ceramide resemble structure substance 2) | - | - | - |
| (11) Ceramide resemble structure substance 3) | - | - | - |
| (12) Glycerol | - | - | 5 |
| (13) 1,3-Butylene glycol | 5 | - | - |
| (14) Arginine | 0.4 | 0.4 | - |
| (15) Witchazel extract 4) | 0.5 | 0.5 | - |
| (16) Peony extract 5) | - | - | 0.5 |
| (17) Thujopsis dolabratate extract 6) | - | - | - |
| (18) Chamonmillale Flos extract 7) | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (19) Tea extract 8) | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (20) L-Ascorbic acid phosphoric acid ester magnesium | 2 | - | - |
| (21) Arubtin | - | 2 | - |
| (22) Kojic acid | - | - | 2 |
| (23) Stearyl glycyrrhetinate | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| (24) Cetanol | 0.3 | - | 0.3 |
| (25) Stearyl alcohol | 0.2 | - | 0.2 |
| (26) Acidic hetero polysaccharide 9) | 0.1 | - | 0.1 |
| (27) Acrylic acid-base polymer (Carbo Pole 981) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (28) Acrylic acid-base polymer (Bemuran TR-2) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (29) Xanthane gum | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (30) Sodium hyaluronate | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (31) Cholesterol | 1.0 | - | 1.0 |
| (32) dl- α -Tocopherol | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| (33) Nicotinic acid-dl- α -tocopherol | 1 | - | - |
| (34) Nicotinic acid amide | - | 1 | - |
| (35) Acetic acid-dl- α -tocopherol | - | - | 1 |
| (36) Horse chestnut extract 10) | - | - | - |
| (37) Rice germ oil | - | - | - |
| (38) Ethanol | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| (39) Perfume | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (40) Purified water | Balance | Balance | Balance |
| Warm-keeping effect | Δ | Δ | O |
| Prevention/improvement effect of rough skin | Δ | O | Δ |
| Prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc. | Δ | O | O |
| Prevention/improvement effect of formation of wrinkle | Δ | O | O |
| Prevention/improvement effect of spot/freckle | Δ | O | O |
| Use feeling | Δ | O | O |
| Emulsification stability | Δ | Δ | Δ |

[0240]

[Table 5]

| Components (%) | Comparative Products | | |
|---|----------------------|---------|---------|
| | 4 | 5 | 6 |
| (1) Poly (N-acetyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 1) | - | - | - |
| (2) Poly (N-n-dodecanoylpropyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 2) | - | - | - |
| (3) Poly (N-acetylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 3) | - | - | - |
| (4) Poly (N-acetylethyleneimine)/(N-n-octanoylethyleneimine) random copolymer-modified silicone (Syn. Ex. 4) | - | - | - |
| (5) Poly (N-formylpropyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 5) | - | - | - |
| (6) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 7) | - | - | - |
| (7) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 8) | - | - | - |
| (8) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 9) | - | - | - |
| (9) Ceramide 1) | - | - | 3 |
| (10) Ceramide resemble structure substance 2) | 3 | - | - |
| (11) Ceramide resemble structure substance 3) | - | 3 | - |
| (12) Glycerol | - | 5 | - |
| (13) 1,3-Butylene glycol | 5 | - | 5 |
| (14) Arginine | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| (15) Witchazel extract 4) | - | - | 0.5 |
| (16) Peony extract 5) | - | - | - |
| (17) Thujaopsis dolabratum extract 6) | - | 0.5 | - |
| (18) Chamomillale Flos extract 7) | 0.5 | - | 0.5 |
| (19) Tea extract 8) | 0.5 | - | 0.5 |
| (20) L-Ascorbic acid phosphoric acid ester magnesium | 2 | - | - |
| (21) Arubtin | - | - | 2 |
| (22) Kojic acid | - | - | - |
| (23) Stearyl glycynhetinate | 0.05 | - | 0.05 |
| (24) Cetanol | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| (25) Stearyl alcohol | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (26) Acidic hetero polysaccharide 9) | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (27) Acrylic acid-base polymer (Carbo Pole 981) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (28) Acrylic acid-base polymer (Bemuran TR-2) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (29) Xanthane gum | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (30) Sodium hyaluronate | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (31) Cholesterol | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| (32) dl- α -Tocopherol | - | 1.0 | 1.0 |
| (33) Nicotinic acid-dl- α -tocopherol | - | - | - |
| (34) Nicotinic acid amide | - | - | - |
| (35) Acetic acid-dl- α -tocopherol | - | - | - |
| (36) Horse chestnut extract 10) | 1 | - | - |
| (37) Rice germ oil | - | 1 | - |
| (38) Ethanol | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| (39) Perfume | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (40) Purified water | Balance | Balance | Balance |
| Warm-keeping effect | O | O | O |
| Prevention/improvement effect of rough skin | O | O | O |
| Prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc. | O | O | Δ |
| Prevention/improvement effect of formation of wrinkle | Δ | O | O |
| Prevention/improvement effect of spot/freckle | O | Δ | O |
| Use feeling | O | O | O |
| Emulsification stability | O | O | O |

[0241]

[Table 6]

| Components (%) | Comparative Products |
|---|----------------------|
| | 7 |
| (1) Poly (N-acetylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 1) | - |
| (2) Poly (N-n-dodecanoylpropyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 2) | - |
| (3) Poly (N-acetylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 3) | - |
| (4) Poly (N-acetylethyleneimine)/(N-n-octanoylethyleneimine) random copolymer-modified silicone (Syn. Ex. 4) | - |
| (5) Poly (N-formylpropyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 5) | - |
| (6) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 7) | - |
| (7) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 8) | - |
| (8) Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Syn. Ex. 9) | - |
| (9) Ceramide 1) | - |
| (10) Ceramide resemble structure substance 2) | 3 |
| (11) Ceramide resemble structure substance 3) | - |
| (12) Glycerol | 5 |
| (13) 1,3-Butylene glycol | - |
| (14) Arginine | 0.4 |
| (15) Witchazel extract 4) | - |
| (16) Peony extract 5) | 0.5 |
| (17) Thujopsis dolabratte extract 6) | - |
| (18) Chamomillale Flos extract 7) | 0.5 |
| (19) Tea extract 8) | 0.5 |
| (20) L-Ascorbic acid phosphoric acid ester magnesium | - |
| (21) Arubtin | - |
| (22) Kojic acid | 2 |
| (23) Stearyl glycyrrhetinate | 0.05 |
| (24) Cetanol | 0.3 |
| (25) Stearyl alcohol | 0.2 |
| (26) Acidic hetero polysaccharide 9) | 0.1 |
| (27) Acrylic acid-base polymer (Carbo Pole 981) | - |
| (28) Acrylic acid-base polymer (Bemuran TR-2) | - |
| (29) Xanthane gum | - |
| (30) Sodium hyaluronate | - |
| (31) Cholesterol | 1.0 |
| (32) dl- α -Tocopherol | 1.0 |
| (33) Nicotinic acid-dl- α -tocopherol | 1 |
| (34) Nicotinic acid amide | - |
| (35) Acetic acid-dl- α -tocopherol | - |
| (36) Horse chestnut extract 10) | - |
| (37) Rice germ oil | - |
| (38) Ethanol | 5.0 |
| (39) Perfume | 0.1 |
| (40) Purified water | Balance |
| Warm-keeping effect | O |
| Prevention/improvement effect of rough skin | O |
| Prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc. | O |
| Prevention/improvement effect of formation of wrinkle | O |
| Prevention/improvement effect of spot/freckle | O |
| Use feeling | Δ |
| Emulsification stability | X |

Note: Syn. Ex.: Synthetic Example

[0243]

As is clear from the results of Table 1 to Table 6, in each of the cosmetics of the invention, the warm-keeping effect, the prevention/improvement effect of rough skin, the prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc., the prevention/improvement effect of the formation of wrinkles and the prevention/improvement effect of the formation of spot/freckles were synergistically increased, and further good results were shown in the use feeling and the emulsification stability as compared with cosmetics of related art.

[0250]

Example 5 (w/o type cream)

A cream having the following composition was prepared by an ordinary method. In the cream obtained, the warm-keeping effect, the prevention/improvement effect of rough skin, the prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc., the prevention/improvement effect of the formation of wrinkles and the prevention/improvement effect of the formation of spot/freckles were synergistically increased, and further the creams showed the good results in the use feeling and the emulsification stability.

[00251]

[Table 10]

| (Components) | (weight %) |
|--|------------|
| Poly (N-propionylethyleneimine)-modified silicone (Synthesis Example 9) | 3.0 |
| Dimethylpolysiloxane (Silicone KF-96A (6cs), manufactured by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) | 5.0 |
| Dimethylpolysiloxane/methylpolyoxyethylene copolymer (Silicone SH3775M: manufactured by Toray/Dow Corning/Silicone Co.) | 3.0 |
| Cyclic silicone (Silicone SH-244, SH-245 or 3 : 2 mixture of HS-244 and HS-245 (weight ratio), manufactured by Toray/Dow Corning/Silicone Co.) | 5.0 |
| Ceramide resemble structure substance ²⁾ | 3.0 |
| Kureson extract (the extract BG: manufactured by Maruzen Pharmaceuticals Co., Ltd.) | 0.5 |
| Arbutin | 2.0 |
| Tea extract (green tea liquid: manufactured by Ichimaru Farcos Co.) | 0.5 |
| dl- α -Tocopherol | 0.1 |
| Horse chestnut extract (the extract liquid BG: manufactured by Maruzen Pharmaceuticals Co., Ltd.) | 0.5 |
| Rice germ oil extract (Oriza oil S-1: manufactured by Oriza Yuka K.K.) | 0.5 |
| Magnesium sulfate | 0.5 |
| Acidic hetero polysaccharide ⁹⁾ | 0.5 |
| Cinchona extract (the extract: manufactured by Maruzen Pharmaceuticals Co., Ltd.) | 0.1 |
| Ethanol | 5.0 |
| Glycerol | 5.0 |
| L-arginine | 0.4 |
| Perfume | 0.1 |
| Purified water | balance |

[0256]

Example 8 (packing agent)

A packing agent having the following composition was produced according to an ordinary method. In the packing agent obtained, the warm-keeping effect, the prevention/improvement effect of rough skin, the prevention/improvement effect of the suppleness of skin, the weakening of resilient, the dullness of face color, etc., the prevention/improvement effect of the formation of wrinkles and the prevention/improvement effect of the formation of spot/freckles were synergistically increased, and further the packing agent showed the good results in the use feeling and the emulsification stability.

[0257]

[Table 13]

| (Components) | (weight %) |
|--|------------|
| Copolymer (Synthesis Example 12) | 2.0 |
| Dipropylene glycol | 3.0 |
| Ceramide ¹⁾ | 1.0 |
| Polyethylene glycol | 3.0 |
| 1,3-Butylene glycol | 1.0 |
| Acrylic acid-base polymer (Cepigel 305: manufactured by Cepic Co.) | 3.0 |
| Polyvinyl alcohol | 12.0 |
| Lactic acid | 0.5 |
| Aloe extract (the extract: manufactured by Maruzen Pharmaceuticals Co., Ltd.) | 0.1 |
| Cattle placenta extract (Beofalko CP-12: manufactured by Ichimaru Farcos Co.) | 1.0 |
| Hibiscus extract (Farcolex altea: manufactured by Ichimaru Farcos Co.) | 0.2 |
| Acidic Hetero polysaccharide ⁹⁾ | 0.1 |
| Sodium citrate | 1.0 |
| Glycerol | 0.5 |
| Hypericum erectum extract (the extract: manufactured by Maruzen Pharmaceuticals Co., Ltd.) | 0.5 |
| L-Arginine | 0.2 |
| Ethanol | 0.1 |
| Perfume | 0.1 |
| Purified water | balance |

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-316550

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.⁶

A 6 1 K 7/48
7/00

識別記号

F I
A 6 1 K 7/48
7/00

J
C
K
D

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願平9-122424

(22) 出願日 平成9年(1997)5月13日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 阿部 昭仁

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会
社研究所内

(72) 発明者 山木 和広

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会
社研究所内

(74) 代理人 弁理士 有賀 三幸 (外3名)

(54) 【発明の名称】 化粧料

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) 親水性セグメント及びオルガノポリシロキサンセグメントを含み、又は低級アルコールに溶解又は分散する共重合体、並びに (B) 活性成分を含有する化粧料。

【効果】 皮膚の保湿、肌荒れの予防・改善、肌のはり、弾力の衰え、顔色のくすみ等の予防・改善、シワ形成の予防・改善、シミ・ソバカスの予防・改善効果に優れると共に、使用感が良好で、しかも安定性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分(A)及び(B)；

(A) 親水性セグメント及びオルガノポリシロキサンセグメントを含み、水又は低級アルコールに溶解又は分散する共重合体、(B) 活性成分を含有する化粧料。

【請求項2】 成分(A)が、共有結合以外の結合による分子内又は分子間架橋を生じ、温度20℃、相対湿度65%における伸長率が0~15%の範囲で破断又は塑性変形を生じない常温・常圧で固体の共重合体である請求項1記載の化粧料。

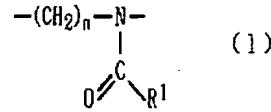
【請求項3】 成分(A)における親水性セグメントが、末端を封鎖されたN-アシルアルキレンイミン、ポリアルキレンジコール、ポリアルキレンジコールモノアルキルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、四級ジメチルアミノエチルメタクリレート、メタクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、マレイン酸、無水マレイン酸、無水マレイン酸の半エステル類、クロトン酸、イタコン酸、アクリルアミド、アクリレートアルコール類、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ビニルピロリドン、ビニルエーテル類、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、スチレンスルホネート、アリルアルコール、ビニルアルコール、ビニルカプロラクタム、N-アルキレンカルボベタイン及び糖由来残基から選ばれる1種又は2種以上から誘導されるものである請求項1又は2記載の化粧料。

【請求項4】 成分(A)が、親水性セグメントとオルガノポリシロキサンセグメントとの重量比が1/50~20/1であり、重量平均分子量が500~500,000の共重合体である請求項1~3のいずれか1項記載の化粧料。

【請求項5】 成分(A)における親水性セグメントが、オルガノポリシロキサンセグメントの末端又は側鎖のケイ素原子の少なくとも1個に、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して結合するセグメントであって、下記

一般式(1)

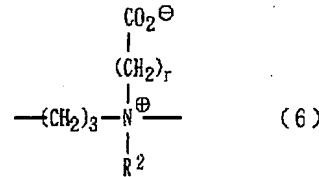
【化1】



[式中、R¹は水素原子、炭素数1~22のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を示し、nは2又は3の数を示す。]で表される繰り返し単位からなるポリ(N-アシルアルキレンイミン)である請求項1~4のいずれか1項記載の化粧料。

【請求項6】 成分(A)における親水性セグメントが、オルガノポリシロキサンセグメントの末端又は側鎖のケイ素原子の少なくとも1個に、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して結合するセグメントであって、下記一般式(6)

【化2】

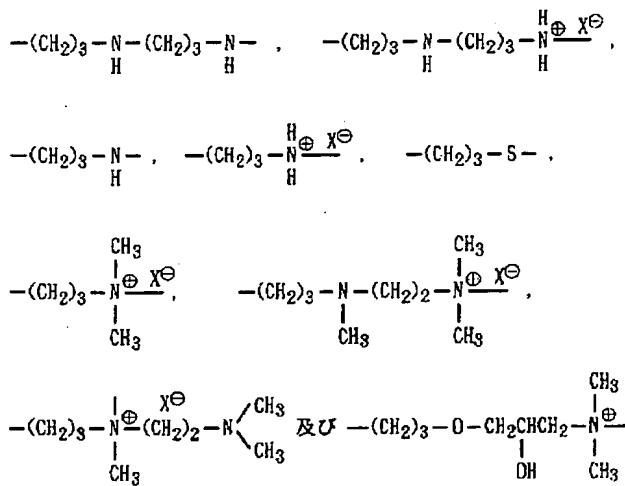


[式中、R²は水素原子、炭素数1~22のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基又はアルコキシカルボニルアルキル基を示し、rは1~5の数を示す。]で表される繰り返し単位からなるポリ(N-プロピレンカルボベタイン)である請求項1~4のいずれか1項記載の化粧料。

【請求項7】 成分(A)が、オルガノポリシロキサンセグメントとポリ(N-プロピレンカルボベタイン)セグメントとの重量比が98/2~40/60で、重量平均分子量が1,000~500,000の共重合体である請求項6記載の化粧料。

【請求項8】 ヘテロ原子を含むアルキレン基が、次の一般式

【化3】

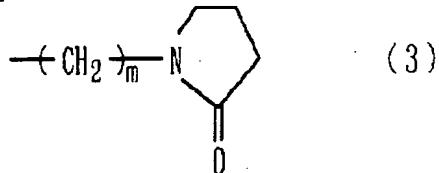


[式中、 X^{\ominus} は四級アンモニウムイオンの対イオンを示す。]

のいずれかで表されるものである請求項5又は6記載の化粧料。

【請求項9】 成分(A)における親水性セグメントが、オルガノポリシロキサセグメントの末端又は側鎖のケイ素原子の少なくとも1個に結合するセグメントであって、下記一般式(3)

【化4】



[式中、 m は2~8の整数を示す。]で表されるものである請求項1~4のいずれか1項記載の化粧料。

【請求項10】 成分(A)が、一般式(3)で示される親水性セグメントが結合するケイ素原子数が分子内の

(i) ラジカル重合性ビニル系モノマー

から導かれるセグメント

(ii) 親水性セグメント

(iii) オルガノポリシロキサンセグメント

1~98重量%

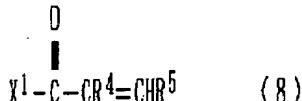
1.5~60重量%

0.1~90重量%

からなる共重合体である請求項1~13のいずれか1項記載の化粧料。

【請求項15】 セグメント(i)が、下記一般式(8)

【化5】



[式中、 X^1 は-OH、-NH₂、-OM(Mは陽イオンを示す)、-OR³、-NHR³及び-N(R³)₂(R³は炭素数1~8の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、N、N-ジメチルアミノエチル基、メチル四級化N、N-ジメチルアミノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基又は2-エトキシエチル基を示す)から選ばれる基を示し、R⁴及びR⁵は水素原子、炭素数1~8の直鎖又

全ケイ素原子数の10~90%であり、重量平均分子量が1,000~500,000の共重合体である請求項9記載の化粧料。

【請求項11】 成分(A)における親水性セグメントが、オルガノポリシロキサンセグメントの末端又は側鎖のケイ素原子の少なくとも1個に結合する糖由来残基である請求項1~4のいずれか1項記載の化粧料。

【請求項12】 糖由来残基が糖ラクトンアミドアルキル基である請求項11記載の化粧料。

【請求項13】 成分(A)が、シリコーン鎖を40~97重量%含み、重量平均分子量が1,000~500,000の共重合体である請求項11又は12の記載の化粧料。

【請求項14】 成分(A)が、次のセグメント(i)、(ii)及び(iii)

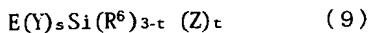
は分岐鎖のアルキル基、メトキシル基、エトキシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基及び2-エトキシエチル基から選ばれる基を示す。]で表される1種又は2種以上である請求項14記載の化粧料。

【請求項16】 セグメント(ii)が、末端を封鎖されたN-アシルアルキレンイミン、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート、四級ジメチルアミノエチルメタクリレート、メタクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、マレイン酸、無水マレイン酸、無水マレイン酸の半エステル類、クロトン酸、イタコン酸、アクリルアミド、アクリレートアルコール類、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ビニルピロリドン、

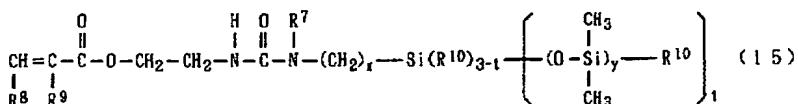
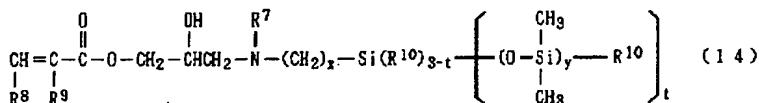
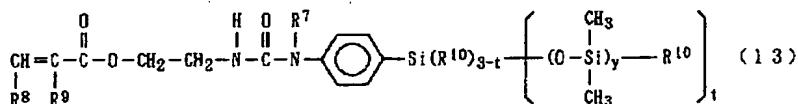
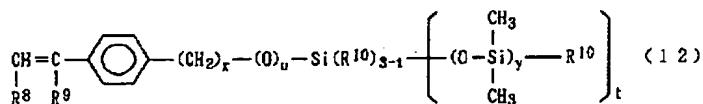
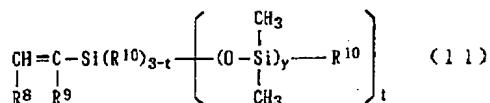
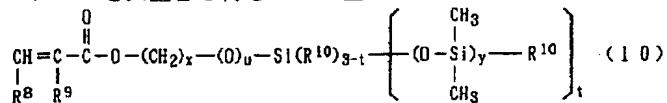
ビニルエーテル類、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、スチレンスルホネート、アリルアルコール、ビニルアルコール、ビニルカプロラクタム、N-アルキレンカルボベタイン及び糖由来残基から選ばれる1種又は2種以上から誘導されるものである請求項14又は15記載の化粧料。

【請求項17】 セグメント(iii)が、下記一般式

(9)



[式中、Eはセグメント(i)又は(ii)を構成するモノマー又はそのマクロモノマーと共に重合し得るビニル基



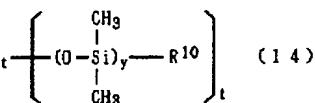
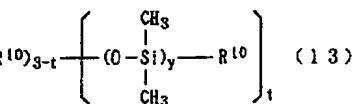
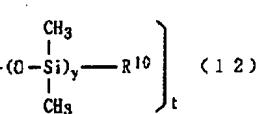
[式中、tは前記と同じ意味を示し、R⁷は水素原子又はアルキル基を示し、R⁸は水素原子又はカルボキシル基を示し、R⁹は水素原子、メチル基又はカルボキシメチル基を示し、R¹⁰はアルキル基、アルコキシル基、アルキルアミノ基、アリール基又はヒドロキシル基を示し、xは2~6の数を示し、yは5~700の数を示し、uは0又は1を示す。]から選ばれる1,000~500,000の重量平均分子量を有するシリコーン含有マクロマーからなるものである請求項17記載の化粧料。

【請求項19】 成分(B)が、セラミド類、セラミド類似構造物質、保湿剤、アミノ酸類、植物抽出物、美白剤、抗炎症剤、重項酸素消去剤、抗酸化剤、多糖類、水溶性増粘剤、アルコール類、ステロール類及び血行促進剤から選ばれるものである請求項1~18のいずれか1項記載の化粧料。

(置換基を有していてもよい)を示し、Yは二価の連結基を示し、R⁶は水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシル基を示し、Zは平均分子量500以上の一価シロキサンポリマー部分を示し、sは0又は1を示し、tは1~3の整数を示す。]で表されるオルガノポリシロキサンである請求項14~16のいずれか1項記載の化粧料。

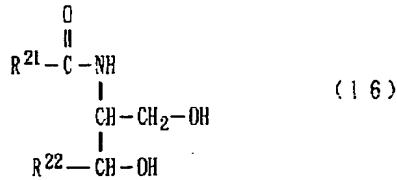
【請求項18】 一般式(9)で表されるオルガノポリシロキサンが、下記一般式(10)~(15)

【化6】



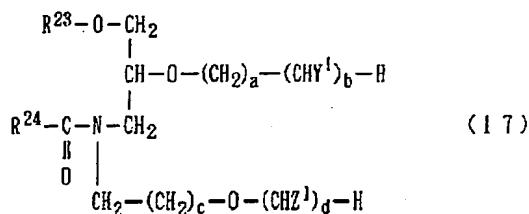
【請求項20】 成分(B)が、次の一般式(16)~(21)

【化7】



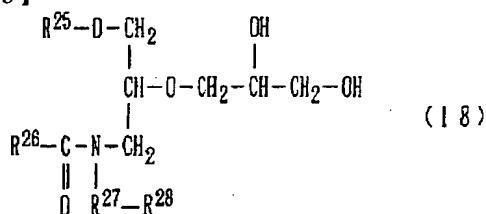
[式中、R²¹及びR²²は同一又は異なって、炭素数8~26の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基を示す]

【化8】



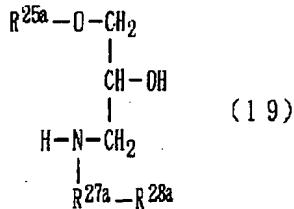
[式中、R²³は炭素数10～26の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し、R²⁴は炭素数9～25の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し、Y¹及びZ¹は水素原子又は水酸基を示し、aは0又は1の数を示し、cは0～4の整数を示し、b及びdは0～3の整数を示す]

【化9】



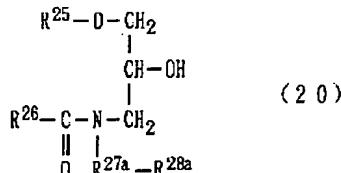
[式中、R²⁵及びR²⁶は同一又は異なって、炭素数1～40の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のヒドロキシル化されていてもよい炭化水素基を示し、R²⁷は炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基又は単結合を示し、R²⁸は水素原子、炭素数1～12の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基又は2, 3-ジヒドロキシプロピルオキシ基を示す。ただし、R²⁷が単結合のときR²⁸は水素原子である。]

【化10】



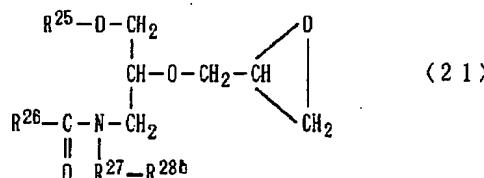
[式中、R^{25a}は炭素数4～40のヒドロキシル化されていてもよい炭化水素基を示し、R^{27a}は炭素数3～6の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、R^{28a}は炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基を示す。]

【化11】



[式中、R²⁵、R²⁶、R^{27a}及びR^{28a}は前記と同じ意味を示す。]

【化12】



[式中、R²⁵、R²⁶及びR²⁷は前記と同じ意味を示し、R^{28b}は水素原子、炭素数1～12の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基又は2, 3-エポキシプロピルオキシ基を示す。ただし、R²⁷が単結合のときR^{28b}は水素原子である。]で表されるセラミド及びセラミド類似物質から選ばれるものである請求項1～18のいずれか1項記載の化粧料。

【請求項21】 成分(B)が、アミノ酸及びその塩から選ばれる1種又は2種以上のものである請求項1～18のいずれか1項記載の化粧料。

【請求項22】 成分(B)が、L-アスコルビン酸及びその誘導体、ハイドロキノン誘導体、コウジ酸及びその誘導体並びに胎盤抽出物から選ばれる1種又は2種以上のものである請求項1～18のいずれか1項記載の化粧料。

【請求項23】 成分(B)が、植物抽出物から選ばれる1種又は2種以上のものである請求項1～18のいずれか1項記載の化粧料。

【請求項24】 植物抽出物が、カミツレ、チャ、カッコン、チョウジ、カンゾウ、ビワ、トウヒ、高麗人参、シャクヤク、サンザシ、麦門冬、ショウガ、松笠、桑白皮、厚朴、茵陳蒿、阿仙葉、オウゴン、アロエ、アルテア、シモツケ、オランダガラシ、キナ、コンフリー、ローズマリー及びロートの抽出物から選ばれる1種又は2種以上のものである請求項22記載の化粧料。

【請求項25】 植物抽出物が、スギナ、ゲンチアナ、ハマメリス、ボタン、キンミズヒキ、キササゲ、アヌロ、ホルトソウ、ヒキオコシ及びキジツから選ばれる1種又は2種以上のものである請求項22記載の化粧料。

【請求項26】 成分(B)が、カロチン、トコフェロール、タンニン酸、エピカテキンガレート及びエピカロカテキンガレートから選ばれる1種又は2種以上のものである請求項1～18のいずれか1項記載の化粧料。

【請求項27】 成分(B)が、ニコチン酸トコフェロール、ニコチン酸アミド、酢酸トコフェロール、センブリエキス、オトギリソウエキス、イチョウエキス、アルニカエキス、キナエキス、ハマメリスエキス、トウキンセンカエキス、マロニエエキス、エンメイソウエキス、サルビアエキス、ハマボウフウエキス、サンショウウエキス、米胚芽油、ボダイジュエキス、ショウキョウウチキン及びショウウジ抽出液から選ばれる1種又は2種以上のものである請求項1～18のいずれか1項記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、皮膚の保湿、肌荒

れの予防・改善、肌のはり、弾力の衰え、顔色のくすみ等の予防・改善、シワ形成の予防・改善、シミ・ソバカスの予防・改善効果に優れると共に、使用感が良好で、しかも安定性に優れた化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】近乍、健康で美しい肌を保つことが、老若男女を問わず、重大な関心事となっている。ところが、肌は加齢、更に温度、湿度、紫外線、化粧品、疾病、ストレス、食習慣等により微妙な影響を受け、そのため、肌の諸機能（生体からの水分等の損失を防ぎ、体温の恒常的維持を司る機能、外界からの物理的・化学的刺激及び種々の細菌からの身体保護機能、皮膚の弾力性を保持し、表面形態を決定する機能等）の減退、肌の老化など、種々のトラブルが発生する。

【0003】更に、皮膚トラブルは、前記したように外環境の変化（季節変化、紫外線等）や、加齢や疾患に伴う生理機能の変動といった生体に作用する体内外の因子による皮膚組織の機能異常に加え、これらにより誘起される皮膚肥厚や不全角化等により発生する。

【0004】このような皮膚トラブルを予防・改善する主たる試みとしては、合成あるいは天然の保湿成分の塗布により、皮膚の乾燥を防ぎ皮膚の保湿能を高める方法、血行促進剤の塗布により血行の促進を改善する方法等がなされてきた。

【0005】すなわち、遊離アミノ酸、有機酸、尿素、無機イオン、ヒアルロン酸等の多糖類などの保湿剤、動植物抽出液、ビタミン類及びその誘導体、ペプチド、蛋白質、ヒドロキシ酸等を配合した薬用皮膚外用剤や化粧料を用いることにより、上記の皮膚トラブルを予防・改善する試みがなされてきた。

【0006】しかしながら、このような成分を皮膚に適用しても、その効果は低く、また一時的であり、上記皮膚トラブルを本質的に予防又は改善させるというものではなかった。

【0007】一方、皮膚のトラブルの一つであるシワは、加齢、乾燥、紫外線等による老化により発生する。すなわち、乾燥、紫外線等の外界からの物理的・化学的刺激により表皮の表面形態の変化及び加齢、疾病、ストレス等による真皮での組織の変性、特にコラーゲン繊維が大きく失われ真皮の退化、皮下脂肪組織の減少などにより、皮膚が老化し、これが主にシワ弛緩及び弾力性損失の原因となる。

【0008】従来、このような老化作用によるシワを抑制したり、治療したりするために、種々の組成物や方法が提案されている（特開昭62-185005号公報、特開昭62-502546号公報、特開平2-72157号公報、特開平2-288822号公報等）。しかし、これらはいずれも、満足のいくシワ改善効果を奏するものではなかった。

【0009】また、皮膚のシミ及びソバカスは一般に日

光からの紫外線暴露による刺激やホルモンの異常、あるいは遺伝的要因などが原因となってメラノサイトが活性化され、そこで合成されたメラニン色素が皮膚内に異常沈着して発生するものと考えられている。

【0010】従来、このような皮膚のシミ及びソバカスを防ぐためには、L-アスコルビン酸及びその誘導体、ハイドロキノン、アルブチン、ニウジ酸、システイン、グルタチオン等のメラニン抑制剤やケラチノサイトに働きかけて美白効果を奏する胎盤抽出物等を配合した化粧料が用いられている。しかしながら、これらの美白効果は一時的なものであり、未だ充分に満足のいくものは得られていなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり、弾力の衰え、顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果、シミ・ソバカスの予防・改善効果に優れると共に、使用感が良好で、しかも安定性に優れた化粧料を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは鋭意研究を行った結果、親水性セグメント及びオルガノポリシロキサンセグメントを含み、水又は低級アルコールに溶解又は分散する共重合体と活性成分を併用すると、共重合体が皮膚上で丈夫な保護膜を形成し、活性成分の拡散を抑制し、活性成分の浸透を促進するので、活性成分の保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり・弾力の衰え、顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果、シミ・ソバカスの予防・改善効果が相乗的に高められ、更に、使用感が良好で、しかも安定性に優れた化粧料が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0013】すなわち、本発明は、次の成分（A）及び（B）；

（A）親水性セグメント及びオルガノポリシロキサンセグメントを含み、水又は低級アルコールに溶解又は分散する共重合体、（B）活性成分を含有する化粧料を提供するものである。

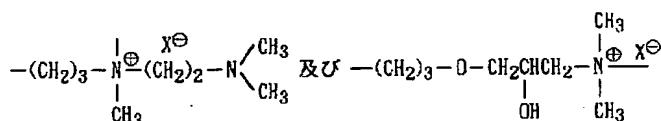
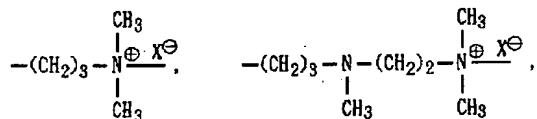
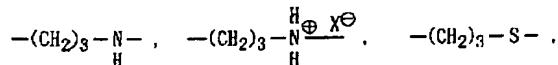
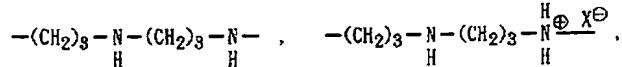
【0014】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる成分（A）の親水性セグメント及びオルガノポリシロキサンセグメントを含む共重合体は、水又は低級アルコールに溶解又は分散するものであることが必要である。すなわち、水又は低級アルコール中で、ドで述べる分子内又は分子間架橋が容易に開裂するものであることが必要である。なお、ここで低級アルコールとは、炭素数1～6のアルコールをいう。

【0015】成分（A）の共重合体は、共有結合以外の結合により分子内又は分子間架橋を生じるものであること、すなわちかかる結合を生ぜしめる官能基を1種又は

【0024】〔式中、R¹は水素原子、炭素数1～22のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を示し、nは2又は3の数を示す。〕で表される繰り返し単位からなるポリ(N-アシルアルキレンイミン)のセグメントが結合してなるものが好ましい。

【0025】一般式(1)中、R¹で示されるシクロアルキル基としては炭素数3～6のものが挙げられ、アラルキル基としてはフェニルアルキル、ナフチルアルキル



〔式中、X[⊖]は四級アンモニウムイオンの対イオンを示す。〕

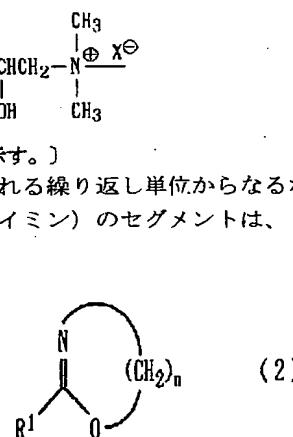
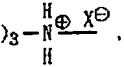
【0027】かかるポリ(N-アシルアルキレンイミン)変性シリコーンは、該ポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントとオルガノポリシロキサンセグメントとの重量比が1/50～20/1、特に1/40～2/1で、重量平均分子量が500～500,000、特に1,000～300,000であるものが、使用感が良好で、粉体の分散性に優れ、耐水・耐汗性、耐油・耐皮脂性、耐摩擦性等の化粧持続性に優れた化粧料を得る上で好ましい。ポリ(N-アシルアルキレンイミン)変性シリコーンの好ましい例としては、ポリ(N-ホルミルエチレンイミン)変性シリコーン、ポリ(N-アセチルエチレンイミン)変性シリコーン、ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)変性シリコーン、ポリ(N-n-オクタノイルエチレンイミン)変性シリコーン、ポリ(N-n-ドデカノイルエチレンイミン)変性シリコーン、ポリ(N-ホルミルプロピレンイミン)変性シリコーン、ポリ(N-アセチルプロピレンイミン)変性シリコーン、ポリ(N-n-オクタノイルプロピレンイミン)変性シリコーン、ポリ(N-n-ドデカノイルプロピレンイミン)変性シリコーン等が挙げられる。

【0028】上記ポリ(N-アシルアルキレンイミン)変性シリコーンは、公知の方法(特開平2-276824号公報、特開平4-85334号公報、特開平4-85335号公報、特開平5-112423号公報、特開平7-133352号公報等)により得ることができ、例えば以下の方法で合成される。まず、前記一般式

等が挙げられ、アリール基としてはフェニル、ナフチル、アルキル置換フェニル等が挙げられる。また、ヘテロ原子を含むアルキレン基としては、窒素原子、酸素原子又はイオウ原子を1～3個含む炭素数2～20のアルキレン基が挙げられ、その具体例としては、下記式で表される基が挙げられる。

【0026】

【化14】



〔式中、R¹及びnは前記と同じ意味を示す。〕で表される環状イミノエーテル化合物を開環重合することにより得られる。

【0031】一般式(2)で表される環状イミノエーテル化合物としては、以下に例示するような2-オキサゾリン類あるいは2-オキサジン類、すなわち、2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-ペンチル-2-オキサゾリン、2-ヘプチル-2-オキサゾリン、2-オクチル-2-オキサゾリン、2-ノニル-2-オキサゾリン、2-デシル-2-オキサゾリン、2-ウニデンシル-2-オキサゾリン、2-ドデシル-2-オキサゾリン、2-トリデシル-2-オキサゾリン、2-テトラデシル-2-オキサゾリン、2-ペントデシル-2-オキサゾリン、2-ヘキサデシル-2-オキサゾリン、2-ヘプタデシル-2-オキサゾリン、2-オクタデシル-2-オキサゾリン、2-ノナデシル-2-オキサゾリン、2-エイコシル-2-オキサゾリン、2-ヘンエイ

コシル-2-オキサゾリン、2-ドコシル-2-オキサゾリン、2-ベンジル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-ナフチル-2-オキサゾリン、2-アヌスリル-2-オキサゾリン、2-ペニル-2-オキサゾリン、2-ペリレニル-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシル-2-オキサゾリン、2-オキサジン、2-メチル-2-オキサジン、2-エチル-2-オキサジン、2-プロピル-2-オキサジン、2-ブチル-2-オキサジン、2-ペンチル-2-オキサジン、2-ヘキシル-2-オキサジン、2-ヘプチル-2-オキサジン、2-オクチル-2-オキサジン、2-ノニル-2-オキサジン、2-デシル-2-オキサジン、2-ウンデシル-2-オキサジン、2-ドデシル-2-オキサジン、2-トリデシル-2-オキサジン、2-テトラデシル-2-オキサジン、2-ペンタデシル-2-オキサジン、2-ヘキサデシル-2-オキサジン、2-ヘプタデシル-2-オキサジン、2-オクタデシル-2-オキサジン、2-ノナデシル-2-オキサジン、2-エイコシル-2-オキサジン、2-ヘンエイコシル-2-オキサジン、2-ドコシル-2-オキサジン、2-ベニジル-2-オキサジン、2-フェニル-2-オキサジン、2-ナフチル-2-オキサジン、2-アヌスリル-2-オキサジン、2-ペニル-2-オキサジン、2-ペリレニル-2-オキサジン、2-シクロヘキシル-2-オキサジン等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0032】これらの環状イミノエーテル化合物(2)は、例えれば *Lic bigs Ann. Chem.*, p 996～p 1009 (1974) に記載の方法によって製造することができる。

【0033】上記環状イミノエーテル化合物(2)を開環重合させる重合開始剤は、例えばトルエンスルホン酸アルキルエステル、硫酸ジアルキルエステル、トリフルオロメタンスルホン酸アルキルエステル又はアルキルハライド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これら開始剤は単独あるいは混合物で用いることができる。

【0034】これらの開始剤を用いて環状イミノエーテル化合物(2)を開環重合させることにより、ポリ(N-アシルアルキレンイミン)の分子鎖を得ることができるが、この分子鎖は単独重合体鎖でも共重合体鎖でもよく、該共重合体鎖はランダム共重合体鎖でもブロック共重合体鎖でもよい。

【0035】上記ポリ(N-アシルアルキレンイミン)の分子鎖の重量平均分子量は、150～50,000、特に500～10,000が好ましい。分子量が150未満ではポリ(N-アシルアルキレンイミン)の性質を失い、また50,000を超えると製造が困難になり、好ましくない。

【0036】ポリ(N-アシルアルキレンイミン)変性

シリコーンは、環状イミノエーテル化合物(2)を開環重合させることにより生成する上記重合活性種と、これと反応し得る官能基を有するオルガノポリシロキサンとを反応させることにより得ることができる。

【0037】上記重合活性種と反応し得る官能基としては、一级、二级又は三级アミノ基、メルカプト基、ヒドロキシル基、カルボキシレート基等が挙げられるが、中でもアミノ基又はメルカプト基が好適である。上記官能基を有するオルガノポリシロキサンは、重量平均分子量が300～400,000、特に800～250,000であるのが好ましく、直鎖状であっても分岐鎖を有するものでもよい。オルガノポリシロキサンの分子量が300未満では所期の化粧料を得る上で好ましくなく、また、400,000を超えるとゲル状となり反応しにくいため好ましくない。これら官能基は、オルガノポリシロキサンの主鎖及び側鎖の何れの部位に導入されていてもよい。

【0038】上記官能基を含有するオルガノポリシロキサンと、環状イミノエーテル化合物(2)のカチオン重合により得られたポリ(N-アシルアルキレンイミン)の反応性末端との反応は、以下のようにして行うことができる。

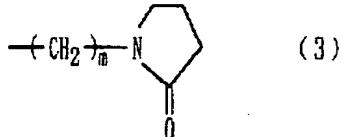
【0039】開始剤を極性溶媒、好適にはアセトニトリル、パレロニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、クロロホルム、塩化メチレン、塩化エチレン、酢酸エチル、酢酸メチル等の単独溶媒、あるいは必要に応じて他の溶媒との混合溶媒に溶かし、40～150℃、好適には60～100℃に昇温する。そこに上記環状イミノエーテル化合物(2)を一括投入、あるいは反応が激しい場合には滴下し、重合を行う。重合の進行はガスクロマトグラフィーなどの分析機器でモノマーである環状イミノエーテル化合物(2)の残存量を定量することにより追跡することができる。環状イミノエーテル化合物(2)が消費され重合が終了しても、成長末端の活性種は反応性を維持している。ポリマーを単離することなく、引き続き、このポリマー溶液と、これと反応し得る前記官能基を有するオルガノポリシロキサンとを混合し、5～100℃、好ましくは20～60℃の条件で反応させる。混合割合は所望により適宜選ぶことができるが、オルガノポリシロキサン中の前記官能基1モルに対してポリ(N-アシルアルキレンイミン)0.1～1.3モル当量の割合で反応させるのが好ましい。ポリ(N-アシルアルキレンイミン)が0.1モル当量未満では、変性率が小さいため本発明で意図するポリ(N-アシルアルキレンイミン)の性質を付与させにくく、また、1.3モル当量を超える量は不要である。

【0040】以上の如き反応によって、オルガノポリシロキサンに親水性セグメントとしてポリ(N-アシルアルキレンイミン)セグメントの付いたブロックコポリマー又はグラフトポリマーを得ることができる。

【0041】ビニルピロリドンから誘導される親水性セグメントを有する共重合体(A)としては、オルガノポリシロキサンセグメントの末端又は側鎖のケイ素原子の少なくとも1個に、下記一般式(3)

【0042】

【化16】



【0043】[式中、mは2~8の整数を示す。]で示される基が結合してなる共重合体が挙げられる。

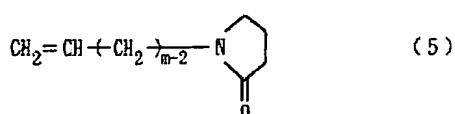
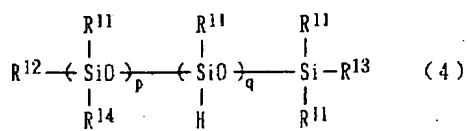
【0044】この共重合体においては、一般式(3)で示される基が結合するケイ素原子数が分子内全ケイ素原子数の10~90%（より好ましくは40~80%）であり、重量平均分子量1,000~500,000（より好ましくは5,000~300,000）であるのが好ましい。

【0045】基(3)を有するオルガノポリシロキサンの重量平均分子量が1,000よりも小さいときには、粉体の分散性が悪くなり、重量平均分子量が500,000を超えるものは、製造が困難である。また、一般式(3)で示される基の結合しているケイ素原子数が分子内全ケイ素原子数の10%より少ない場合には、粉体の分散性が悪くなり、90%を超える場合には、水溶性が高くなりすぎ、耐水・耐汗性、耐油・耐皮脂性等の化粧持続性が発現され難くなる。

【0046】このような基(3)を有するオルガノポリシロキサンは、例えば前駆体として下記一般式(4)で表されるようなオルガノハイドロジエンポリシロキサンを用い、これと下記一般式(5)で示されるようなN-アルキレンピロリドンとを反応させる、いわゆるヒドロシリル化反応によって合成することができる。このヒドロシリル化反応は、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンのようなハロゲン系の溶媒、又はテトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテルのような脂肪族のエーテル類を反応溶媒として、室温~100℃にて塩化白金酸などの遷移金属錯体を触媒として、行うことができる。

【0047】

【化17】



【0048】[式中、R11は同一又は異なって、炭素数

1~22の飽和アルキル基又はフェニル基を示し、R12、R13及びR14はそれぞれR11と同一の基を示すか又は炭素数1~22の飽和アルキル基又はフェニル基から選ばれる基を示し、pは30~3,000の数を示し、qは60~1,500の数を示し、mは前記と同じ意味を示す。]

【0049】特開平5-32784号公報には上記オルガノポリシロキサンと同類のシロキサン化合物及びその製造方法が開示されているが、化粧料に配合したときの良好な使用感、粉体分散性、化粧持続性の向上等の効果については挙げられていない。

【0050】更に共重合体(A)としてオルガノポリシロキサンセグメントの末端又は側鎖のケイ素原子の少なくとも1個に、糖由来残基が結合してなる共重合体を用いることもできる。

【0051】この共重合体において、糖由来残基としては糖ラクトンアミドアルキル基（糖ラクトン化合物とアミノアルキル基がアミド結合した基）が挙げられる。また、オルガノポリシロキサンとしては、シリコーン鎖が40~97重量%（より好ましくは50~95重量%）存在し、重量平均分子量が1,000~500,000（より好ましくは5,000~300,000）であるものが好ましい。シリコーン鎖が40重量%未満では粉体分散性が悪くなり、一方、97重量%を超えると水溶性が高くなり、耐水・耐汗性、耐油・耐皮脂性等の化粧持続性が発現され難くなる。また、重量平均分子量が1,000未満では粉体分散性が悪くなり、重量平均分子量が500,000を超えるものは製造が困難である。

【0052】糖由来残基が結合してなるオルガノポリシロキサンは、例えばアミノアルキル基を少なくとも1個有するオルガノポリシロキサンに糖ラクトン化合物（アルドン酸又はウロン酸を分子内で脱水環化させたもの）を反応させてアミド結合を生成せしめることにより製造される。

【0053】ここでアミノアルキル基としては、炭素数1~20のアミノアルキル基、特に炭素数1~8のアミノアルキル基が好ましい。アルドン酸又はウロン酸が分子内環化したラクトン化合物としては、D-グルコース、D-ガラクトース、D-アロース、D-アルドース、D-マンノース、D-グロース、D-イドース、D-タロース等の還元性单糖に由来するアルドン酸のラクトン；マルトース、セロビオース、ラクトース、キシロビオース、イソマルトース、ニグロース、コージビオース等の還元性二糖に由来するアルドン酸のラクトン；マルトオリース、パノース、イソマルトオリース等の還元性三糖に由来するアルドン酸のラクトン；四糖以上の還元性オリゴ糖に由来するアルドン酸のラクトン；D-グルクロン酸、L-イズロニ酸、マンヌロニ酸等のウロン酸のラクトン等が挙げられる。これらは単独あるいは

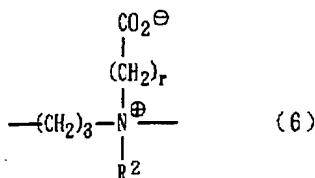
は混合物として反応に供することができる。

【0054】アミノアルキル基を有するオルガノポリシロキサン前駆体と糖ラクトンとの反応は、好適には糖ラクトンをオルガノポリシロキサン前駆体のアミノ基に対して1.0～1.3倍モル用いて溶媒中で混合し、溶液濃度5～30重量%で加熱還流下に3～20時間攪拌することによって行うことができる。この際用いる溶媒としてはメタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール等の低級アルコールが適している。

【0055】N-アルキレンカルボベタインから誘導される親水性セグメントを有する共重合体(A)としては、オルガノポリシロキサンセグメントの末端又は側鎖のケイ素原子の少なくとも1個に、ヘテロ原子を含むアルキレン基を介して、下記一般式(6)

【0056】

【化18】



【0057】〔式中、R²は水素原子、炭素数1～22のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基又はアルコキシカルボニルアルキル基を示し、rは1～5の数を示す。〕で表される繰り返し単位からなるポリ(N-プロピレンカルボベタイン)が結合してなる共重合体が挙げられる。

【0058】一般式(6)中、R²で示されるシクロアルキル基としては炭素数3～6のものが挙げられ、アラルキル基としてはフェニルアルキル、ナフチルアルキル等が挙げられ、アリール基としてはフェニル、ナフチル、アルキル置換フェニル等が挙げられる。

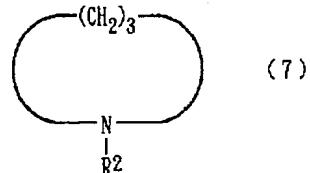
【0059】この共重合体においては、該ポリ(N-プロピレンカルボベタイン)セグメントとオルガノポリシロキサンセグメントとの重量比が、2/98～60/40(より好ましくは5/95～40/60)であり、重量平均分子量が1,000～500,000(より好ましくは5,000～300,000)であるのが好ましい。ポリ(N-プロピレンカルボベタイン)セグメントとオルガノポリシロキサンセグメントとの重量比が、2/98に満たない場合、若しくは60/40を超える場合、又は重量平均分子量が1,000未満の場合は、弾性が生ぜず、皮膜形成作用が不充分となり好ましくない。一方、重量平均分子量が500,000を超えるようなものは製造が困難である。

【0060】オルガノポリシロキサンセグメントとポリ(N-プロピレンカルボベタイン)セグメントとの結合において介在するヘテロ原子を含むアルキレン基としては、前述のポリ(N-アシリルアルキレンイミン)変性シリコーンの場合と同じものを挙げることができる。

【0061】上記共重合体は、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンと下記一般式(7)

【0062】

【化19】



【0063】〔式中、R²は前記と同じ意味を示す。〕で表されるN-置換アゼチジンを開環重合して得られる末端反応性ポリ(N-プロピレンイミン)とを反応させて、まずポリ(N-プロピレンイミン)が結合してなるオルガノポリシロキサンを製造する。これにクロル酢酸ナトリウム、β-ブロピオラクトン、γ-ブチラクトン、ε-カプロラクトン等を更に反応させることにより製造される。

【0064】更に別の製造方法として、得られたポリ(N-プロピレンイミン)が結合してなるオルガノポリシロキサンに、炭素数1～22のアルキルハライド、シクロアルキルハライド、アリールハライド等で四級化反応を行った後、塩基性条件ド、アルコキシカルボニルエチル基又はアルコキシカルボニルメチル基の加水分解反応を行うことによっても、ポリ(N-プロピレンカルボベタイン)が結合してなるオルガノポリシロキサンが製造される。

【0065】ここで、N-置換アゼチジンの開環重合は、ルイス酸、プロトン酸、アルキル化剤等の化合物、例えばトリエチルオキソニウムテトラフルオロボレート、塩化ベンジル、臭化ベンジル、ヨウ化ベンジル、臭化メチル、ヨウ化メチル、臭化エチル、ヨウ化エチル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸メチル、トリフルオロメタンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチル等を開始剤として用いて行なわれる。

【0066】N-置換アゼチジンの開環重合及びポリ(N-プロピレンカルボベタイン)変性シリコーンの製造に用いる溶媒としては、酢酸エチル、酢酸プロピル等の酢酸エステル類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、クロロホルム、塩化メチレン等のハログン溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒を用いることができる。

【0067】上記ポリ(N-プロピレンイミン)鎖とシ

リコーン鎖との連結方法は、前記ポリ(N-アシルアルキレンイミン)鎖とシリコーン鎖の連結方法と同じ方法が利用できる。

【0068】特公昭63-16418号公報には、上記ポリ(N-プロピレンカルボベタイン)が結合してなるオルガノポリシロキサンと同類のベタイン基を有するシロキサン及びその製造法が開示されているが、化粧料に配合したときの良好な使用感、粉体分散性、化粧持続性

(i) ラジカル重合性ビニル系モノマー

から導かれるセグメント

(ii) 親水性セグメント

(iii) オルガノポリシロキサンセグメント

1~98重量%

1.5~60重量%

0.1~90重量%

【0071】上記セグメント(i)、(ii)及び(iii)からなる共重合体は、特開平3-128311号公報、特開平3-128312号公報、WO95/06078、WO95/06079等に同類の共重合体及びその製造法が開示されているが、当該共重合体の利用分野は毛髪化粧料に関するものであり、化粧料に配合したときの良好な使用感、粉体分散性、化粧持続性の向上等の効果については挙げられていない。

【0072】以下に上記セグメント(i)、(ii)及び(iii)からなる共重合体について説明する。

【0073】セグメント(i)を構成するために用いられるラジカル重合性ビニル系モノマーの代表例としては、アクリル酸並びにその塩、エステル及びアミドが挙げられる。アクリル酸塩としては、通常の無毒の金属イオン、アンモニウムイオン又は置換アンモニウムイオンから導かれるものが挙げられる。アクリル酸エステルとしては、C₁-C₄₀の直鎖の、C₃-C₄₀の分岐鎖の、又はC₃-C₄₀の環状構造を有するカルボン酸のビニルエステル又はアリルエステル、ビニルハライド又はアリルハライド(例えれば塩化ビニル、塩化アリル等)、ビニル置換又はアリル置換ヘテロ環状化合物(例えればビニルピリジン、アリルピリジン等)、塩化ビニリデン、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する炭化水素(例えれば、スチレン、α-メチルスチレン、1-ブチルスチレン、ブタジエン、イソブレン、シクロヘキサジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、ビニルトルエン等)、これらの混合物等が挙げられる。

【0074】また、アクリル酸の2位又は3位炭素原子に、C₁-C₄アルキル基、シアノ基及びカルボキシル基から選ばれる置換基が結合した、置換アクリル酸(例え

の向上等の効果については挙げられていない。

【0069】更に、共重合体(A)として、以下の3つのセグメント(i)、(ii)及び(iii)からなる共重合体も、水又は低級アルコールに分散し、肌への付着性が良く、良好な使用感触を有し、疎水性に富み、皮膜形成能を有するので、好適に使用できる。

【0070】

ば、メタクリル酸、α-エチルアクリル酸、3-シアノアクリル酸等)、並びにその塩、エステル及びアミドも使用できる。これら置換アクリル酸の塩、エステル及びアミドとしては、アクリル酸の塩、エステル及びアミドで挙げたものと同様のものを挙げることができる。その他の使用し得るラジカル重合性ビニル系モノマーとしては、C₁-C₄₀の直鎖の、C₃-C₄₀の分岐鎖の、又はC₃-C₄₀の環状構造を有するカルボン酸のビニルエステル又はアリルエステル、ビニルハライド又はアリルハライド(例えれば塩化ビニル、塩化アリル等)、ビニル置換又はアリル置換ヘテロ環状化合物(例えればビニルピリジン、アリルピリジン等)、塩化ビニリデン、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を有する炭化水素(例えれば、スチレン、α-メチルスチレン、1-ブチルスチレン、ブタジエン、イソブレン、シクロヘキサジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、ビニルトルエン等)、これらの混合物等が挙げられる。

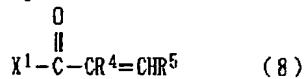
【0075】これらのうち、好ましいラジカル重合性ビニル系モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、α-エチルアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、α-エチルアクリル酸メチル、α-エチルアクリル酸エチル、α-エチルアクリル酸n-ブチル、α-エチルアクリル酸イソブチル、α-エチルアクリル酸t-ブチル、α-エチルアクリル酸2-エチルヘキシル、α-エチルアクリル酸デシル、アクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル、メタクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、α-エチルアクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸グリセリル、メタクリル酸グリセリル、アクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-メトキシエチル、α-エチル

アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-エトキシエチル、メタクリル酸2-エトキシエチル、 α -エチルアクリル酸2-エトキシエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、 α -エチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N- ϵ -ブチルアクリルアミド、N、N-ジ- n -ブチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ドデシルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、四級化N、N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、四級化N、N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、アクリル酸N、N-ジメチルアミノエチル、四級化アクリル酸N、N-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸N、N-ジメチルアミノエチル、四級化メタクリル酸N、N-ジメチルアミノエチル、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸ハーフエステル、クロトン酸、イタコン酸、アンギリカ酸、塩化ジアリルジメチルアンモニウム、ビニルピロリドン、メチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、マレイミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルフラン、スチレンスルホン酸、アリルアルコール、ビニルアルコール、ビニルカプロラクタム、これらの混合物が挙げられる。より好ましいラジカル重合性モノマーとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、 α -エチルアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、エタクリル酸エチル、アクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸 n -ブチル、 α -エチルアクリル酸 n -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、 α -エチルアクリル酸2-エチルヘキシル、N-オクチルアクリルアミド、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸N、N-ジメチルアミノエチル、四級化アクリル酸N、N-ジメチルアミノエチル、これらの混合物が挙げられ、最も好ましいラジカル重合性モノマーとしては、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、N-オクチルアクリルアミド、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸N、N-ジメチルアミノエチル、四級化アクリル酸N、N-ジメチルアクリルアミド、これらの混合物が挙げられる。

【0076】セグメント(i)を構成するために用いられる好ましいラジカル重合性モノマーを一般式で示せば、下記一般式(8)

【0077】

【化20】

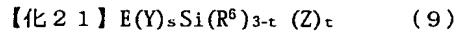


【0078】〔式中、 X^1 は-OH、-NH₂、-OM(MはNa⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Zn²⁺、NII₄⁺、アルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウム、テトラアルキルアンモニウム等の陽イオンを示す)、-OR³、-NHR³及び-N(R³)₂(R³は炭素数1～8の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、N、N-ジメチルアミノエチル基、メチル四級化N、N-ジメチルアミノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基又は2-エトキシエチル基を示す)から選ばれる基を示し、R⁴及びR⁵は水素原子、炭素数1～8の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、メトキシル基、エトキシル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基及び2-エトキシエチル基から選ばれる基を示す。〕で表される1種又は2種以上が挙げられる。

【0079】(ii)の親水性セグメントとしては、前述のものと同様のものが挙げられる。

【0080】(iii)のオルガノポリシロキサンセグメントを構成するための化合物としては、下記一般式(9)

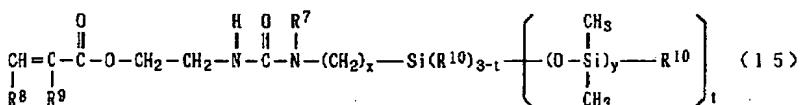
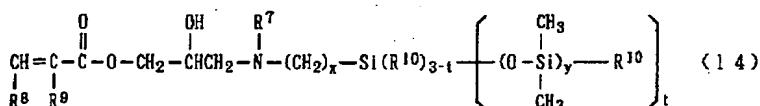
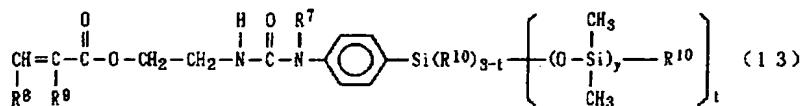
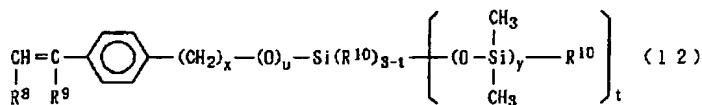
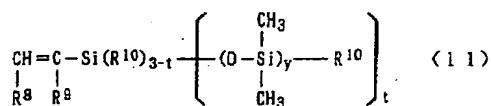
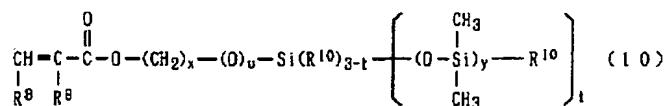
【0081】



【0082】〔式中、Eはセグメント(i)又は(ii)を構成するモノマー又はそのマクロモノマーと共に重合し得るビニル基(置換基を有していてもよい)を示し、Yは二価の連結基を示し、R⁶は水素原子、低級アルキル基、アリール基又はアルコキシル基を示し、Zは平均分子量500以上の一価シロキサンポリマー部分を示し、sは0又は1を示し、tは1～3の整数を示す。〕で表されるオルガノポリシロキサンが挙げられる。このオルガノポリシロキサン(9)の重量平均分子量は、約1,000～約500,000、更に約5,000～約400,000、特に約5,000～約300,000が好ましい。オルガノポリシロキサン(9)としては下記式(10)～(15)で示すジメチルポリシロキサンが挙げられる。

【0083】

【化22】



【0084】 [式中、tは前記と同じ意味を示し、R⁷は水素原子又はアルキル基を示し、R⁸は水素原子又はカルボキシル基(好ましくは水素原子)を示し、R⁹は水素原子、メチル基又はカルボキシメチル基(好ましくはメチル基)を示し、R¹⁰はアルキル基、アルコキシル基、アルキルアミノ基、アリール基又はヒドロキシル基(好ましくはアルキル基)を示し、xは2~6の数を示し、yは5~700の数(好ましくは約250)を示し、uは0又は1を示す。]

【0085】セグメント(i)、(ii)及び(iii)からなる共重合体は、セグメント(i)1~98重量% (より好ましくは1~90重量%、特に好ましくは50~90重量%)、セグメント(ii)1.5~60重量% (より好ましくは7.5~50重量%)及びセグメント(iii)0.1~90重量% (より好ましくは0.5~90重量%、特に好ましくは2~60重量%)の構成比を有するのが好ましい。

【0086】セグメント(i)、(ii)及び(iii)を含む特に好ましい共重合体としては以下に示すものが挙げられる(下記重量%は重合反応に用いられた反応剤の量に関するものであり、必ずしも最終ポリマー中の量に関するものではない)。

【0087】アクリル酸/n-ブチルメタクリレート/ポリジメチルシロキサン(PDMS)マクロマー [分子量20,000; 10/70/20 (w/w/w)]

N,N-ジメチルアクリラミド/イソブチルメタクリレート/PDMSマクロマー [分子量20,000; 2

0/60/20 (w/w/w)]

t-ブチルアクリレート/t-ブチルメタクリレート/PDMSマクロマー [分子量10,000; 56/24/20 (w/w/w)]

n-ブチルアクリレート/2-メトキシエチルアクリレート/ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)/ポリジメチルシロキサン [36/22/40/2 (w/w/w/w)]

n-ブチルアクリレート/2-メトキシエチルアクリレート/ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)/ポリジメチルシロキサン [33/22/40/5 (w/w/w/w)]

n-ブチルアクリレート/2-メトキシエチルアクリレート/ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)/ポリジメチルシロキサン [30.5/22/40/7.5 (w/w/w/w)]

n-ブチルアクリレート/2-メトキシエチルアクリレート/ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)/ポリジメチルシロキサン [28/22/40/10 (w/w/w/w)]

n-ブチルアクリレート/2-メトキシエチルアクリレート/ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)/ポリジメチルシロキサン [23/22/40/15 (w/w/w/w)]

n-ブチルアクリレート/ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)/ポリジメチルシロキサン [53/40/7 (w/w/w)]

n-ブチルアクリレート／2-エチルヘキシルメタクリレート／ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)／ポリジメチルシロキサン [35/20/40/5 (w/w/w/w)]

n-ブチルアクリレート／2-メトキシエチルアクリレート／ポリ(エチレングリコール)／ポリジメチルシロキサン [36/22/40/2 (w/w/w/w)]

【0088】上記セグメント(i)、(ii)及び(ii-i)を含む共重合体は一括してラジカル重合法で合成することもでき、また、各マクロモノマーをそれぞれ、あらかじめ重合しておき、最後に共重合体にすることもできる。例えば以下のようにラジカル重合法で合成することができる。

【0089】その一般的原理はよく理解されている〔例えば、オジアン(Odian)；「重合の原理」、第2版、ジョン・ウィリー&サンズ(John Wiley & Sons)、1981年、第179頁、第318頁参照〕。所望のモノマーは、反応が完了した場合に反応液の粘度が妥当であるよう充分な量の相互溶媒と共にすべて反応器内に入れられる。典型的モノマー濃度は約20～約50重量%である。望ましくない停止剤、特に酸素は除去するのが望ましい。これはアルゴン、窒素のような不活性ガスによるバージング又は排気により行われる。開始剤が導入されるが、熱開始剤が用いられる場合、反応液は開始に必要な温度とされる。一方、レドックス又はラジカル開始も所望により適用可能である。重合は高レベルの変換が達成される上で必要に応じて、数時間～数日間にわたり進められる。次いで溶媒が通常蒸発によるか又は非溶媒の添加でポリマーを沈殿させて除去される。ポリマーは必要に応じて更に精製される。

【0090】本発明の化粧料の中で特に乳化化粧料において、成分(A)中に含まれる親水性セグメントの働きにより、成分(A)がW/Oエマルションの水滴と連続相(外相=油相)の界面に配向し、水滴の合一や沈降等を防止することができる。また、このとき、水滴に対し成分(A)はエラスティックな性質の保護膜となる。エタノール及びシリコーン油を含むW/Oエマルションにおいて、通常の乳化剤で起こりやすい界面膜の破壊による水滴の合一や沈降による分離に対して、成分(A)はエラスティックな性質の保護膜となるため、水滴の合一や沈降が抑制されて安定な乳化物を得ることができる。このような水滴に対するエラスティックな性質の保護膜を得るために、重合体中に特別な性質を示す親水性セグメントを含むことが好ましい。

【0091】成分(A)としては、化粧料中で水滴と油相の界面に配向し、耐低級アルコール(油相にシリコーン油を含有する場合には更に耐シリコーン性)の強い水滴の保護膜を形成することが好ましい。成分(A)単独の物性として常温・常圧でゴム弾性を示すものが好ましいが、単独でゴム弾性を示さないものでも、低級アルコ

ール・シリコーン油等の化粧料、特に乳化化粧料を構成する物質と共に存させた時に、水滴と油相の界面に配向し、同様の効果が得られるものであれば、単独での常温・常圧の物性は特に制限されるものではない。

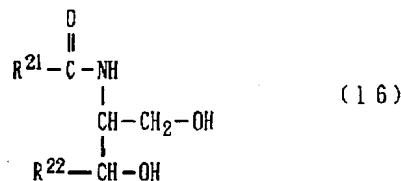
【0092】成分(A)の共重合体は1種又は2種以上を組合合わせて用いることができ、全組成中に0.05～30重量%配合するのが好ましく、特に0.1～10重量%、更に0.1～5重量%であるのが好ましい。この範囲内であれば、安定性が充分高く、使用時にべたつきが生じず、使用感も良好である。

【0093】また、本発明で用いられる成分(B)の活性成分とは、皮膚に対して何らかの活性、例えば保湿効果、皮膚柔軟効果、美白効果、抗炎症効果、抗酸化効果、血行促進効果等を有するものである。かかる活性成分としては、通常の化粧品、医薬部外品、医薬品等に用いられる各種の活性成分であれば特に制限されず、例えばセラミド類、セラミド類似構造物質、保湿剤、アミノ酸類、植物抽出物、美白剤、抗炎症剤、重項酸素消去剤、抗酸化剤、多糖類、水溶性増粘剤、アルコール類、ステロール類、血行促進剤等が挙げられる。

【0094】これらのうち、セラミド類は次の一般式(16)で表される公知化合物である。

【0095】

【化23】



【0096】〔式中、R²¹及びR²²は同一又は異なる炭素数8～26の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基を示す〕

【0097】一般式(16)式中、R²¹及びR²²で示される炭化水素基は、炭素数8～26の直鎖又は分岐鎖のもので、飽和でも不飽和のものでもよく、具体例としては、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、ウンデシル、トリデシル、テトラデシル、ペントデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコデシル、ヘネイコシル、ドコシル、トリコシル、テトラコシル、ペントコシル、ヘキサコシル、ノネニル、デセニル、ドセニル、ウンデセニル、トリデセニル、テトラデセニル、ペントデセニル、ヘキサデセニル、ヘプタデセニル、オクタデセニル、ノナデセニル、エイコセニル、ヘンエイコセニル、ドコセニル、トリコセニル、テトラコセニル、ペンタコセニル、ヘキサコセニル、ノナジエニル、デカジエニル、ドデカジエニル、ウンデカジエニル、トリデカジエニル、テトラデカジエニル、ペントデカジエニル、ヘキサデカジエニル、ヘプタデカジエニル、オクタデカジエニル、ノナデカジエチル、エイコサジエニル、ヘンエイコサジエニル、ドコサ

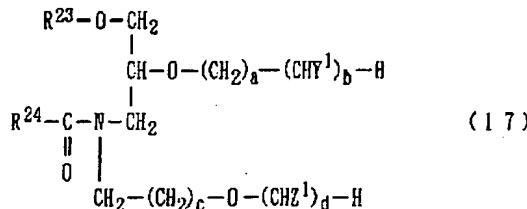
ジエニル、トリコサジエニル、テトラコサジエニル、ペンタコサジエニル、ヘキサコサジエニル、2-ヘキシルデシル、2-オクチルウンデシル、2-デシルテトラデシル、イソステアリル基等が挙げられる。これらの炭化水素基は、1個以上の水酸基が置換していくてもよい。

【0098】R²¹としては炭素数15~23の直鎖アルキル基が、特にペンタデシル、ヘptaデシル及びトリコシル基が好ましく、R²²としては炭素数15~23の直鎖の飽和又は不飽和のアルキル又はアルケニル基が、特にペンタデシル、ヘptaデシル及びペンタデセニル基が好ましい。一般式(13)で表されるセラミドのうち、特に好ましい化合物は一般式(16)中のR²¹及びR²²がそれぞれ上述の特に好ましい範囲の基である場合を組合させた化合物である。

【0099】また、セラミド類似構造物質としては、次の一般式(17)~(21)で表されるものが挙げられる。

【0100】

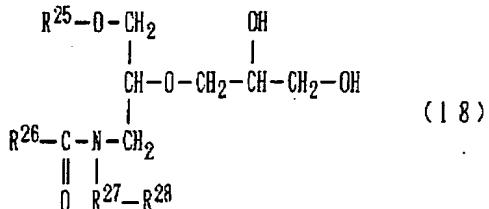
【化24】



【0101】[式中、R²³は炭素数10~26の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し、R²⁴は炭素数9~25の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基を示し、Y¹及びZ¹は水素原子又は水酸基を示し、aは0又は1の数を示し、cは0~4の整数を示し、b及びdは0~3の整数を示す]

【0102】

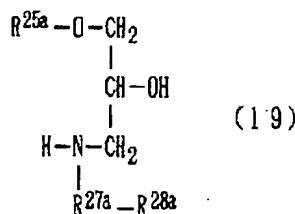
【化25】



【0103】[式中、R²⁵及びR²⁶は同一又は異なつて、炭素数1~40の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のヒドロキシル化されていてもよい炭化水素基を示し、R²⁷は炭素数1~6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基又は単結合を示し、R²⁸は水素原子、炭素数1~12の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基又は2,3-ジヒドロキシプロピルオキシ基を示す。ただし、R²⁷が単結合のときR²⁸は水素原子である。]

【0104】

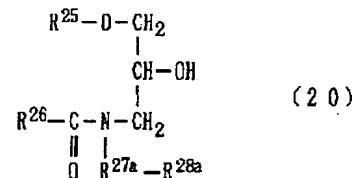
【化26】



【0105】[式中、R^{25a}は炭素数4~40のヒドロキシル化されていてもよい炭化水素基を示し、R^{27a}は炭素数3~6の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基を示し、R^{28a}は炭素数1~12の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基を示す。]

【0106】

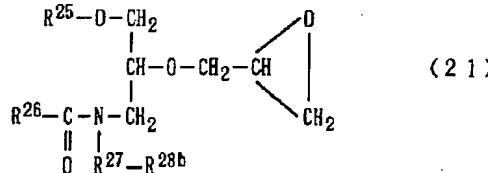
【化27】



【0107】[式中、R²⁵、R²⁶、R^{27a}及びR^{28a}は前記と同じ意味を示す。]

【0108】

【化28】



【0109】[式中、R²⁵、R²⁶及びR²⁷は前記と同じ意味を示し、R^{28b}は水素原子、炭素数1~12の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基又は2,3-エポキシプロピルオキシ基を示す。ただし、R²⁷が単結合のときR^{28b}は水素原子である。]

【0110】これらのセラミド類似構造物質は公知の方法〔例えば、ポリッシュ・ジャーナル・オブ・ケミストリー(Po. J. Chem.) 52, 1059 (1978); 同52, 1283 (1978); 特開昭54-117421号公報、同54-144308号公報、同54-147937号公報、同62-228048号公報、同63-216852号公報、特開平8-319263号公報〕に準じて製造することができる。

【0111】一般式(17)中R²³で示される炭素数10~26の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基としては、前記のR²¹及びR²²中の炭素数10~26のものが挙げられ、R²⁴で示される9~25の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基としては、前記のR²¹及びR²²中の炭素数10~26のものが挙げられる。R²³としては炭素数12~18の直鎖の飽和アルキル基が、特にテトラデシル、ヘキサデシル基及びオクタデシル基が好ましく、R²⁴としては炭素数9~18の直鎖の飽和アルキル基が、特にノニル、ペンタデシル及びヘ

ブタデシル基が好ましい。一般式(17)で表されるセラミド類似構造物質のうち、特に好ましい化合物は一般式(17)の中でR²³及びR²⁴がそれぞれ上述の特に好ましい範囲の基である場合を組合せた化合物である。

【0112】また、一般式(18)中、R²⁵及びR²⁶で示される炭素数1～40の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和のヒドロキシル化されていてもよい炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペントデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、ヘンエイコシル、ドコシル、ノナコシル、トリアコンチル、イソステアリル、イソヘプタデシル、2-エチルヘキシル、1-エチルヘプチル、8-ヘプタデシル、8-ヘプタデセニル、8, 11-ヘプタデカジエニル、2-ヘプチルウンデシル、9-オクタデセニル、1-ヒドロキシノニル、1-ヒドロキシペンタデシル、2-ヒドロキシペンタデシル、15-ヒドロキシペンタデシル、11-ヒドロキシヘプタデシル及び11-ヒドロキシ-8-ヘプタデセニル等が挙げられる。

【0113】R²⁵としては炭素数8～26の直鎖又は分岐鎖のアルキル又はアルケニル基が好ましく、例えばオクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコシル、トリアコンチル、イソステアリル、2-エチルヘキシル、2-ヘプチルウンデシル及び9-オクタデセニル等が挙げられる。R²⁵として特に好ましい炭化水素基は炭素数12～22の直鎖又は分岐鎖のアルキル基であり、例えばドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、ドコシル及びメチル分岐イソステアリル基等が挙げられる。

【0114】R²⁶としては炭素数9～25の直鎖又は分岐鎖のアルキル又はアルケニル基が好ましく、例えばノニル、ウンデシル、トリデシル、ペンタデシル、ヘプタデシル、ヘンエイコシル、ノナコシル、イソヘプタデシル、1-エチルヘプチル、8-ヘプタデシル、8-ヘプタデセニル、8, 11-ヘプタデカジエニル、1-ヒドロキシノニル、1-ヒドロキシペンタデシル、2-ヒドロキシペンタデシル、15-ヒドロキシペンタデシル、11-ヒドロキシヘプタデシル及び11-ヒドロキシ-8-ヘプタデセニル等が挙げられる。R²⁶として特に好ましい炭化水素基は炭素数11～21の直鎖及び分岐鎖のアルキル基であり、例えばウンデシル、トリデシル、ペンタデシル、ヘプタデシル、ヘンエイコシル及びメチル分岐イソヘプタデシル基等が挙げられる。

【0115】R²⁷は炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基又は単結合を示し、アルキレン基としては例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、1-メチルエチレン、1-メチルトリメチレン、2-メチルトリメチレン、1, 1-ジメチルエチレン、1-エチルエチレ

ン、1-メチルテトラメチレン、2-エチルトリメチレン等が挙げられる。R²⁷としては炭素数1～6の直鎖のアルキレン基が好ましく、このうちメチレン、エチレン及びトリメチレンが特に好ましい。

【0116】R²⁸は水素原子、炭素数1～12の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基又は2, 3-ジヒドロキシプロピルオキシ基を示し、アルコキシ基としては例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ヘキシリオキシ、オクチルオキシ、デシルオキシ、1-メチルエトキシ及び2-エチルヘキシルオキシ等が挙げられる。R²⁸としては水素原子、炭素数1～8のアルコキシ基及び2, 3-ジヒドロキシプロピルオキシ基が好ましく、このうち水素原子、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、1-メチルエトキシ、2-エチルヘキシルオキシ及び2, 3-ジヒドロキシプロピルオキシ基が特に好ましい。

【0117】セラミド類似構造物質(18)のうち、特に好ましい化合物は、一般式(18)中のR²⁵、R²⁶、R²⁷及びR²⁸がそれぞれ上述の特に好ましい範囲の基である場合を組合せた化合物である。

【0118】一般式(19)中、R^{25a}で示される炭素数4～40のヒドロキシル化されていてもよい炭化水素基としては、具体的にはセラミド類似構造物質(18)のR²⁵からメチル、エチル及びプロピルを除いた基が挙げられ、R²⁵と同様の基が好ましい。R^{27a}で示される炭素数3～6の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基としては、具体的にはセラミド類似構造物質(18)のR²⁷において例示したアルキレン基からメチレン及びエチレンを除いた基が挙げられる。R^{27a}としては炭素数3～6の直鎖のアルキレン基が好ましく、このうちトリメチレンが特に好ましい。R^{28a}で示される炭素数1～12の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基としては、セラミド類似構造物質(18)のR²⁸と同様の基が挙げられ、同様の基が好ましい。

【0119】また、一般式(20)中、R²⁵、R²⁶、R^{27a}及びR^{28a}は上記と同様の意味を示し、同様の基が好ましい。

【0120】また、一般式(21)中、R²⁵、R²⁶及びR²⁷は上記と同様の意味を示し、R^{28b}は水素原子、炭素数1～12の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基又は2, 3-エポキシプロピルオキシ基を示す。R²⁵、R²⁶及びR²⁷として具体的には、セラミド類似構造物質(18)と同様の基が挙げられ、同様の基が好ましい。R^{28b}の炭素数1～12の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基としては、セラミド類似構造物質(18)のR²⁸と同様の基が挙げられ、水素原子-R²⁸と同様のアルコキシ基及び2, 3-エポキシプロピルオキシ基が好ましい。

【0121】これらのセラミド類及びセラミド類似構造物質は、1種又は2種以上を組合せて用いることができ、全組成中に0.01～50重量%配合するのが好ま

しく、特に0.01～20重量%、更に0.1～10重量%配合すると、使用感、保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果及び安定性の点でより好ましい。

【0122】また、本発明で用いられる成分（B）の活性成分のうち、保湿剤としては、例えばグリコール、グリセリン、グルコース、マルトース、マルチトール、ショ糖、フラクトース、キシリトール、ソルビトール、マルトオリース、スレイトイール、エリスリトール、デンプン分解糖還元アルコール、ソルビトール等の保湿作用を有する多価アルコール類；エチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-ブロパンジオールなどが挙げられる。

【0123】これらの保湿剤は、1種又は2種以上を組合わせて用いることができ、全組成中に0.01～75重量%配合するのが好ましく、特に0.01～50重量%、更に0.05～20重量%配合すると、使用感、保湿効果、シワ形成の予防・改善効果、肌荒れの予防・改善効果及び安定性の点でより好ましい。

【0124】また、本発明で用いられる成分（B）の活性成分のうち、アミノ酸又はその塩としては、例えばオルニチン、トリプトファン、リジン、アルギニン、ヒスチジン、カナバニン、グルタミン酸、アスパラギン酸、セリン、アラニン、グリシン、ロイシン、イソロイシン、プロリン、スレオニン、バリン、メチオニン、シスチン、システイン、ハイドロキシプロリン、フェニルアラニン、チロシン、ヒドロキシリジン、トリメチルグリシン、アスパラギン酸ナトリウム、アスパラギン酸カリウム、アスパラギン酸マグネシウム、アスパラギン酸カルシウム、グルタミン酸ナトリウム、グルタミン酸カリウム、グルタミン酸マグネシウム、グルタミン酸カルシウム、グルタミン酸塩酸塩、システイン塩酸塩、ヒスチジン塩酸塩、ヒスチジン酔酸塩、ヒスチジン磷酸塩、リジン塩酸塩、リジン酔酸塩、オルニチン塩酸塩、オルニチン酔酸塩、トリプトファン塩酸塩、アルギニンーグルタミン酸塩、オルニチンーグルタミン酸塩、リジンーグルタミン酸塩、リジンーアスパラギン酸塩、オルニチンーアスパラギン酸塩、ε-アミノカプロン酸等が挙げられる。これらのうち、アルギニン、リジン、ヒドロキシリジン、ヒスチジンが好ましく、特にアルギニンが好ましい。

【0125】これらのアミノ酸又はその塩は、1種又は2種以上を組合わせて用いることができ、全組成中に0.0001～1.5重量%配合するのが好ましく、特に0.001～1.0重量%、更に0.01～8重量%配合すると、保湿効果、シワ形成の予防・改善効果、肌荒れの予防・改善効果、使用感及び安定性により優れるので

好ましい。

【0126】また本発明で用いられる成分（B）の活性成分のうち、植物抽出物としては、例えばアシタバ、アズキ、阿仙葉、アボガド、アマチャ、アマチャツル、アルテア、アルテカ、アルニカ、アルモンド、アロエ、アンズ、イラクサ、イリス、ウイキョウ、ウコン、エイジン、オウゴン、オウバク、オウレン、オオムギ、オクラ、オトギリソウ、オドリコソウ、オノニス、オランダカラシ、カキ、カッコン、カノコソウ、カバノキ、ガマ、カミツレ、カモミラ、カラスマギ、カンゾウ、キイチゴ、キウイ、キナ、キューカンバー、キョウニン、ククイナツツ、クチナシ、クマザサ、クルミ、ケイヒ、クワ、グンジョウ、ゲンチアナ、ゲンノショウコウ、厚朴、高麗人参、ゴボウ、ゴマ、小麦、コンフリー、コメ、サザンカ、サフラン、サンザシ、サンショウ、シイタケ、ジオウ、シコン、シソ、シナノキ、シモツケソウ、シャクヤク、ショウキョウ、ショウガ、ショウブ、シラカバ、スイカヅラ、スギナ、ステビア、セイヨウキズタ、セイヨウサンザシ、セイヨウニワトコ、セイヨウネズ、セイヨウノコギリソウ、セイヨウハッカ、セージ、ゼニアオイ、センキュウ、センブリ、桑白皮、ダイズ、ダイソウ、タイム、チャ、チョウジ、チンピ、月見草、ツバキ、ツボクサ、テウチグルミ、トウキ、トウキンセンカ、トウニン、トウヒ、トウモロコシ、ドクダミ、トマト、ニンジン、ニンニク、ノバラ、バクガ、麦門冬、パセリ、ハダカムギ、ハトムギ、ハッカ、パパイヤ、ハマメリス、バラ、ヒノキ、ヒマワリ、ビワ、フキタンボボ、ブドウ、プラセンタ、ヘーゼルナッツ、ヘチマ、ベニバナ、ボダイジュ、ボタン、ホップ、マカデミアナッツ、マツ、松笠、マロニエ、メリッサ、メリロート、モモ、モヤシ、ヤグルマギク、ヤシ、ユーカリ、ユキノシタ、ユリ、ヨクイニン、ヨモギ、ライムギ、ラッカセイ、ラベンダー、リンゴ、レイシ、レタス、レモン、レンゲソウ、ローズマリー、ロート、ローマカミツレ、歯陳茜、キンミズヒキ、キササゲ、アスナロ、ホルトソウ、ヒキオコシ、キジツ、センキシ、ハコベ、浮き草、カワラヨモギ、イチョウ、キキョウ、キク、クマザサ、ムクロジ、レンギョウ等から得られる抽出物が挙げられる。

【0127】これらの植物抽出物は、各植物の全草又はその葉、樹皮、根、枝等の1又は2以上の箇所（以下「原体」と称する）を乾燥し又は乾燥することなく粉碎した後、常温又は加温下に、溶剤により抽出するか又はソックスレー抽出器等の抽出器具を用いて抽出することにより得ることができる。ここで、使用される溶剤は特に限定されず、例えば水；メチルアルコール、エチルアルコール等の1級アルコール；プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール等の液状多価アルコール；酢酸エチルエステル等の液状脂肪酸低級アルキルエステル；ベンゼン、ヘキサン等の炭化水素；エチルエーテ

ル、アセトン等の公知の溶媒が挙げられ、これら溶媒は、1種又は2種以上を組合せて使用することができる。このうち、抽出溶剤としてはエチアルコール、1, 3-ブチレングリコールが好ましい。

【0128】原体からの好ましい抽出方法の具体例としては、乾燥粉碎物100グラムに50v/v%エタノール1000mlを加え、室温で時々攪拌しながら3日間抽出を行う。得られた抽出液を濾過し、濾液を5℃で3日間放置したのち再度濾過して、上澄みを得る。以上のような条件で得られた植物抽出物は、抽出された溶液のまま用いても良いが、更に必要により、濃縮、濾過等の処理をしたもの用いることができる。

【0129】これらの植物抽出物は、1種又は2種以上を組合せて用いることができ、乾燥固形分に換算して全組成中に0.0001~20重量%配合するのが好ましく、特に0.0001~10重量%、更に0.0001~5重量%配合すると、保湿効果、シワ形成の予防・改善効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり、弾力の衰え、顔色のくすみ等の予防・改善効果、シミ・ソバカスの予防・改善効果が得られ、また使用感及び安定性により優れるので好ましい。

【0130】これらの植物抽出物のうち、特にカミツレ、チャ、カッコン、チョウジ、カンゾウ、ビワ、トウヒ、高麗人参、シャクヤク、サンザシ、麦門冬、ショウガ、松笠、桑白皮、厚朴、茵陳蒿、阿仙葉、黄ゴン、アロエ、アルテア、シモツケ、オランダガラシ、キナ、コシフリー、ローズマリー及びロートの抽出物から選ばれる1種又は2種以上の植物抽出物を用いると、相乗的に美白効果が増強され、シミ・ソバカスを有効に予防・改善することができると共に、保湿効果及び肌荒れ予防・改善効果も著しく高めることができる。

【0131】これらのうち、カミツレ抽出物は、カミツレ [Matricaria chamomilla L. (Compositae)] の花を水若しくはメタノール、エタノール、プロパノール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール等の親水性有機溶媒又はこれらの混合溶媒で抽出することにより抽出液として得ることができ、また当該抽出液を乾燥して乾燥粉末の形態で得ることができる。また、ヒマシ油、パーシック油、流動パラフィン、大豆油、ミリスチン酸イソプロピル、低級脂肪酸トリグリセリド、中級脂肪酸トリグリセリド、ヒマワリ油、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、スクワラン等の親水性有機溶媒又はこれらの混合溶媒で抽出することにより得ることができる。本発明においては、このようにして得られるカミツレ抽出物の1種又は2種以上を組合せて用いることができる。

【0132】かかるカミツレ抽出物には、一般にアズレン、カマズレン、ウンベリフェロン、7-メトキシクマリン、マトリシン、マトリカリ、タラキサステロール、ルペオール、アピイン、クロマン、スピロエーテル

等が含まれている。ここで、カミツレの好ましい抽出方法としては、例えば次の方法が挙げられる。

【0133】カミツレの花を乾燥し、細切する。それにスクワランを加え、時々攪拌しながら室温から50℃まで浸漬した後、圧搾分離して抽出液を得る。この抽出液を濾過してカミツレ抽出エキスとする。

【0134】これらの植物抽出物を用いる場合には、美白効果及び安定性の点から、全組成中に乾燥固形分に換算して0.00001~5重量%配合するのが好ましく、特に0.0005~3重量%、更に0.001~2重量%配合すると、充分な美白効果、保湿効果、肌荒れ予防・改善効果が得られ、また使用感及び安定性にも優れるので好ましい。

【0135】また、植物抽出物のうち、スギナ、ゲンチアナ、ハマメリス、ボタン、キンミズヒキ、キササゲ、アスナロ、オルトソウ、ヒキオコシ及びキジツの抽出物から選ばれる1種又は2種以上を用いると、相乗的に、皮膚老化防止効果が増強され、シワ形成を有効に予防・改善することができると共に、保湿効果及び肌荒れ予防・改善効果を著しく高めることができる。

【0136】これらの植物抽出物を用いる場合には、乾燥固形分に換算して、全組成中に0.00001~20重量%配合するのが好ましく、特に0.0001~10重量%、更に0.0001~5重量%配合すると、充分なシワ形成の予防・改善効果、肌のはり、弾力の衰え、顔色のくすみ等の予防・改善効果、保湿効果、肌荒れ予防・改善効果が得られ、また使用感及び安定性により優れるので好ましい。

【0137】また、本発明で用いられる成分(B)のうち、美白剤としては、通常の化粧料に用いられるものであれば特に制限されず、例えばL-アスコルビン酸及びその誘導体、ハイドロキノン誘導体、コウジ酸及びその誘導体、胎盤抽出物等が挙げられる。

【0138】これらのうち、アスコルビン酸及びその誘導体としては、特に限定されるものではなく、例えばL-アスコルビン酸リン酸エステルの1価金属塩であるL-アスコルビン酸リン酸エステルナトリウム塩、L-アスコルビン酸リン酸エステルカリウム塩、2価金属塩であるL-アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム塩、L-アスコルビン酸リン酸エステルカルシウム塩、3価金属塩であるL-アスコルビン酸リン酸エステルアルミニウム塩、またL-アスコルビン酸硫酸エステルの1価金属塩であるL-アスコルビン酸硫酸エステルナトリウム塩、L-アスコルビン酸硫酸エステルカリウム塩、2価金属塩であるL-アスコルビン酸硫酸エステルカリウムマグネシウム塩、L-アスコルビン酸硫酸エステルカルシウム塩、3価金属塩であるL-アスコルビン酸ナトリウム塩、L-アスコルビン酸カリウム塩、2価金属塩であるL-

スコルビン酸マグネシウム塩、L-アスコルビン酸カルシウム塩、3価金属塩であるL-アスコルビン酸アルミニウム塩等が好ましいものとして挙げることができる。

【0139】また、ハイドロキノン誘導体としては特に限定されるものではなく、例えばハイドロキノンと糖の縮合物、ハイドロキノンに炭素数1~4のアルキル基を一つ導入したアルキルハイドロキノンと糖の縮合物等が挙げられ、これらのうち好ましいものとしては例えばアルブチン等を挙げができる。

【0140】また、コウジ酸及びその誘導体としては特に限定されるものではなく、例えばコウジ酸、コウジ酸モノプチレート、コウジ酸モノカブレート、コウジ酸モノパルミテート、コウジ酸モノステアレート、コウジ酸モノシンナモエート、コウジ酸モノベンゾエート等のモノエステル、コウジ酸ジブチレート、コウジ酸ジパルミテート、コウジ酸ジステアレート、コウジ酸ジオレート等のジエステル等を好ましいものとして挙げができる。

【0141】また、胎盤抽出物としては水溶性プラセンタエキスとして一般に市販され化粧品原料として使用されているものを用いることができ、例えば牛や豚又はヒト等の哺乳動物の胎盤を洗浄、除血、破碎、凍結等の工程を経て、水溶性成分を抽出した後、更に不純物を除去して得られるものを挙げができる。

【0142】これらの美白剤のうち、特にアルブチン、コウジ酸及び水溶性プラセンタエキスが好ましい。

【0143】これらの美白剤は、1種又は2種以上を組合合わせて用いることができ、美白効果、乳化安定性及び使用感の点から、全組成中に0.01~30重量%配合するのが好ましく、特に0.01~10重量%、更に0.01~5重量%配合すると、充分な美白効果が得られると共に、使用感及び安定性により優れ、好ましい。

【0144】また、本発明で用いられる成分(B)の活性成分のうち、抗炎症剤としては、例えばグリチルリチン酸及びその塩、グリチルレチン酸及びその塩、イソプロピルアミノカプロン酸及びその塩、アラントイン、塩化リゾチーム、グアイアズレン、サリチル酸メチル、γ-オリザノール等が挙げられ、これらのうち、グリチルレチン酸、グリチルレチン酸ステアリル、イプシロンアミノカプロン酸が好ましい。

【0145】これらの抗炎症剤は1種又は2種以上を組合合わせて用いることができ、全組成中に0.001~5重量%配合するのが好ましく、特に0.01~2重量%、更に0.01~1重量%配合すると、高いシワ形成予防・改善効果が得られ、また使用感及び安定性の点で好ましい。

【0146】また、本発明で用いられる成分(B)の活性成分のうち、一重項酸素消去剤又は抗酸化剤としては、例えばαカロチン、βカロチン、γカロチン、リコピン、クリプトキサンチン、ルテイン、ゼアキサンチ

ン、イソゼアキサンチン、ロドキサンチン、カブサンチン、クロセチン等のカロチノイド；1,4-ジアザシクロオクタン、2,5-ジメチルフラン、2-メチルフラン、2,5-ジフェニルフラン、1,3-ジフェニルイソベンゾフラン、αトコフェロール、βトコフェロール、γトコフェロール、dトコフェロール、ヒスチジン、トリプトファン、メチオニン、アラニン又はそのアルキルエステル；ジプチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、アスコルビン酸、タンニン酸、エピカテキン、エピカロカテキン、エピカテキンガレート、エピカロカテキンガレート等のタンニン類、ルチン等のフラボノイド等が挙げられる。これらのうち、カロチン、トコフェロール、アスコルビン酸、タンニン酸、エピカテキンガレート、エピカロカテキンガレートが好ましい。

【0147】これらの一重項酸素消去剤又は抗酸化剤は1種又は2種以上を組合合わせて用いることができ、全組成中に0.001~5重量%配合するのが好ましく、特に0.01~2重量%、更に0.01~1重量%配合すると、高いシワ形成予防・改善効果が得られ、また使用感及び安定性の点で好ましい。

【0148】また、本発明で用いられる成分(B)の活性成分のうち、多糖類としては、酸性多糖類が好ましく、例えば、特開昭64-10997号公報記載の方法に従って、ポリアンテス属に属する植物から誘導されるカルスを培養し、得られた培養物から採取することができる。ポリアンテス属に属する植物としては、チューベローズ (*Polianthes tuberosa* L.) が好ましい例として挙げられ、酸性多糖類としては、特にチューベローズのカルス由来の変性ヘテロ多糖類を用いるのが好ましい。

【0149】酸性多糖類の採取方法としては、例えばチューベローズの場合、次の如き組織培養法に従って行うことができる。すなわち、チューベローズの花等の一部を外植片として *Linsamaierskoog* の基本培地に植物ホルモンとして 10^{-5} M のオーキシン及び 10^{-6} M のサイトカイニンを添加し、更に炭素源として3%のサッカロースを添加した培地を用いてカルスを誘導した後、継代培養を行い、更に上記カルス培養培地と同様の成分からなる液体培地を用いて振とう培養する。その後、培養液から遠心分離又は濾過等によって細胞を除去し、培養液をロータリーエバポレーター等を用いて濃縮し、濃縮液にエタノール、アセトン等の溶媒を加えて沈殿させ、沈殿物を凍結乾燥することにより酸性多糖類を分離取得することができる。

【0150】このようにして得られた酸性多糖類は、全組成中に0.0001~30重量%配合するのが好ましく、特に0.001~20重量%、更に0.01~15重量%配合すると、高い保湿効果、肌荒れ予防・改善効果、シミ・ソバカスの予防・改善効果が得られ、また使

用感及び安定性の点においても好ましい。

【0151】また、本発明で用いられる成分(B)の活性成分のうち、水溶性増粘剤としては、例えば、アクリル酸系ポリマー、水溶性高分子等が挙げられる。これらのうち、アクリル酸系ポリマーは、アルカリ剤で中和することによってゲルを形成するものである。従ってアクリル酸系ポリマーはアルカリ剤で中和することによってゲルを形成するものであれば特に限定されず、一般に水溶性アルカリ増粘型ポリマーと称せられるものが用いられる。このようなアクリル酸系ポリマーとしては、例えばB. F. グッドリッヂ社 (B.F. Goodrich Company) から市販されているカーボポール (Carbopol) 907、910、934、934-P、940、941、954、980、981、1342、ETD2020、ETD2050、1382、2984、5984等や、ペムラン (Pemulen) TR-1、TR-2等、リボ社 (Lipo Chemicals Inc.) から市販されているハイパン (Hypam) SA-100H、SR-150H、SS-201、QT-100等、住友精化社から市販されているアクペック (AQUPEC) HV-501、HV-504、HV-500等、セピック社 (Seppic. Inc.) から市販されているセピゲル (SEPIGEL) 305、501等が挙げられる。これらのうち、特に好ましいアクリル酸系ポリマーとしては、カーボポール941、981、940、980、1342、1382；ペムランTR-1、TR-2、セピゲル305が挙げられる。

【0152】これらのアクリル酸系ポリマーは1種又は2種以上を組合わせて用いることができ、その配合量はポリマーの種類等により異なり適宜決定すればよいが、全組成中に0.1～20重量%配合するのが好ましく、特に0.1～10重量%、更に0.15～5重量%配合すると、保湿効果、使用感及び安定性により優れ、好ましい。

【0153】なお、アクリル酸系ポリマーを中和してゲル化させるアルカリ剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム等の無機塩基及びトリエタノールアミン、L-アルギニン等の有機酸塩が挙げられる。これらのアルカリ剤は、アクリル酸系ポリマー1重量部に対して0.1～3重量部、特に0.5～2重量部用いるのが好ましい。

【0154】また、水溶性高分子としては、通常の化粧料等に用いられるものであれば特に制限されず、例えばグーガム、クインスシード、カラギーナン、ローカストビーンガム、アラビアガム、トラガカント、ペクチン、マンナン、デンプン、アルギン酸ナトリウム、ヒアルロン酸ナトリウム、キサンタンガム、フルランデキストラン、カードラン、コラーゲン、ケラチン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン、コンドロイチン硫酸、キチン、カチオン化セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピ

ルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドユーテル、カルボキシメチルセルロース、デキストラン硫酸、カルボキシメチルキチン、可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプン、アルギン酸プロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロドン、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール等が挙げられる。これらのうち、特にキサンタンガム、ヒアルロン酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース等が好ましい。

【0155】これらの水溶性高分子は1種又は2種以上を組合わせて用いることができ、全組成中に0.01～5.0重量%配合するのが好ましく、特に0.05～3.0重量%、更に0.05～0.3重量%配合すると、保湿効果、使用感及び安定性により優れ、好ましい。

【0156】また、本発明で用いられる成分(B)の活性成分のうち、アルコール類としては、例えば、高級アルコール、多価アルコールが挙げられる。高級アルコールとしては、例えばベンジルアルコール、イソセチルアルコール、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ヘキサデシルアルコール、フェニルエチルアルコール、セタノール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、2-オクチルドデカノール、バチルアルコール、2-ヘキシルデカノール等が挙げられ、特にセタノール、ステアリルアルコールが好ましい。

【0157】これらの高級アルコールは1種又は2種以上を組合わせて用いることができ、全組成中に0.01～20重量%配合するのが好ましく、特に0.05～10重量%、更に0.1～5重量%配合すると、保湿効果、肌荒れ予防・改善効果、シワ形成予防・改善効果が高まると共に、使用感及び安定性にもより優れ、好ましい。

【0158】また、多価アルコール類としては、特に制限されないが、例えばグリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等のポリグリセリン、エチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、プロピレングリコール、ジブロピレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-ブロパンジオール、グルコース、マルトース、マルクトール、ショ糖、フラクトース、キシリトール、ソルビトール、マルトオリオース、スレイトール、エリスリトール、デンプン分解糖還元アルコール、ソルビット、ボリオキシアルキレンアルキルグリコシド等が挙げられる。これらのうち、特にグリセリン、1,3-ブチレングリコール、1,3-ブロパンジオールが好ましい。

【0159】これらの多価アルコールは、1種又は2種以上を組合わせて用いることができ、全組成中に0.01～50重量%配合するのが好ましく、特に0.01～30重量%、更に0.1～20重量%配合すると、保

保湿効果、肌荒れ予防・改善効果、シワ形成予防・改善効果が高まると共に、使用感及び安定性により優れ、好みしい。

【0160】また、本発明で用いられる成分（B）の活性成分のうち、ステロール類としては、例えばコレステロール、イソステアリン酸コレステリル、プロピタミンD₃、カンペステロール、ステグマステノール、ステグマステロール、5-ジヒドロコレステロール、 α -スピナステロール、パリステロール、クリオナステロール、 γ -シットステロール、ステグマステノール、サルガステロール、アベナステロール、エルゴスタノール、シトステロール、コルビステロール、コンドリラステロール、ポリフェラステロール、ハリクロナステロール、ネオスボンゴステロール、フコステロール、アブトスタノール、エルゴスタジエノール、エルゴステロール、22-ジヒドロエルゴステロール、プラシカステロール、24-メチレンコレステロール、5-ジヒドロエルゴステロール、デヒドロエルゴステロール、フンギステロール、コレスタノール、コプロスタノール、ジモステロール、7-ヘトコレステロール、ラトステロール、22-デヒドロコレステロール、 β -シットステロール、コレスタトリエン-3 β -オール、コプロスタノール、コレスタノール、エルゴステロール、7-デヒドロコレステロール、24-デヒドロコレスタン-3 β -オール、エキレニン、エキリン、エストロン、17 β -エストラジオール、アンドロスト-4-エン-3 β 、17 β -ジオール、デヒドロエビアンドロステロン、アルケニルコハク酸コレステロール（特開平5-294989号公報）等が挙げられる。これらのうち、特にコレステロール、イソステアリン酸コレステリル、アルケニルコハク酸コレステリルが好みしい。

【0161】これらのステロール類は1種又は2種以上を組合せて用いることができ、全組成中に0.001～50重量%配合するのが好ましく、特に0.005～30重量%、更に0.01～20重量%配合すると、保湿効果、肌荒れ予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果が高まると共に、使用感及び安定性により優れ、好みしい。

【0162】また、本発明で用いられる成分（B）の活性成分のうち、血行促進剤としては、通常化粧品、医薬部外品、医薬品等に用いられている剤をそのまま用いることができる。特に、化合物としては、特開昭62-87506号公報に記載されている血管拡張剤であるビタミンEのエステル化物、ニコチン酸エステル又はオロチニ酸エステルや、特開昭62-195316号公報に記載されている末梢循環促進剤であるビタミンEのエステル化物、酢酸エストラル又はコハク酸エストラルが用いられ、この他にニコチン酸アミド、ニコチン酸メチル等が用いられる。

【0163】また、血行促進効果のある植物抽出物とし

て、1986年発刊のフレグランスジャーナル臨時増刊号第6巻や1979年発刊のフレグランス ジャーナル臨時増刊号第1巻等に明記されているエキス類、例えばアルニカ、サンザシ、キナ、サルビア、ボダイジュ、オタネニンジン、トショウ、マンネンロウ、オトギリソウ、イチョウ、メリッサ、オノニス、マロニエ、センブリ、ニンニク、カミツレ、サイム、ハッカ、イラクサ、トウガラシ、ショウガ、ホップ、西洋トチノキ、ラベンダー、ニンジン、カラシナ、ケイ、マツ、センキュウ、ニワトコ、ヤマゼリ、ハシリドコロ、ボタン、ヤマモモ、ドクダミ、コウホネ、シブガキ、トウキンセンカ、グビジンソウ、リンドウ、ブドウ、ハマボウフウ、ダイダイ、ユズ、ショウブ、ナツミカン、ハマメリス、メリーロート、ウイキョウ、サンショウ、シャクヤク、ユカリ、ヨモギ、エンメイソウ、コメ、クララ、ショウキヨウ、チョウジ等の植物抽出物などが用いられる。

【0164】これらの植物抽出物は、例えばこれらの植物の葉、根、茎、花等を水及び／又は親水性有機溶媒を用いて抽出して抽出液を得る方法；更にこのような抽出液から、凍結乾燥、噴霧乾燥、減圧留去等により粉末を得る方法などが挙げられる。親水性有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等が挙げられ、特にエタノールが好みしい。これらの溶媒は単独でも、2種以上を組合せて使用してもよく、また、水とこれらの親水性有機溶媒を混合して使用してもよい。これらの抽出溶媒の使用量は特に制限されず、また得られた抽出液はそのまま、又は更に濃縮、精製して用いることができる。また、これらの植物抽出物の市販品も好適に用いることができる。

【0165】これらのうち、化合物としては、ニコチン酸トコフェロール、酢酸トコフェロール、ニコチン酸アミドが好ましく、植物抽出物としては、センブリエキス、オトギリソウエキス、イチョウエキス、アルニカエキス、キナエキス、ハマメリスエキス、トウキンセンカエキス、マロニエエキス、エンメイソウエキス、サルビアエキス、ハマボウフウエキス、サンショウエキス、米胚芽油、ボダイジュエキス、ショウキヨウチンキ、チョウジ抽出液が好みしい。

【0166】これらの血行促進剤は、1種又は2種以上を組合せて用いることができ、通常有効成分として（植物抽出物の場合は乾燥四形分として）全組成中に0.001～10重量%配合するのが好ましく、特に0.01～5重量%、更に0.05～3重量%配合すると、肌のはり、弾力の衰え、顔色のくすみ等の予防・改善効果、保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果、シミ・ソバカスの予防・改善効果が高まると共に、使用感及び安定性により優れ、好みしい。

【0167】成分（B）の活性成分は、上記の各種成分を1種又は2種以上組合せて用いることができ、その

合計量は全組成中に5～60重量%、特に10～40重量%であるのが好ましい。

【0168】更に、本発明の化粧料には、本発明の効果を損なわない範囲において、上記必須成分の他に通常化粧品や医薬部外品、医薬品等に用いられる各種任意成分を必要に応じて適宜配合することができる。このような任意成分としては、例えば精製水、エタノール、界面活性剤、油性成分、シリコーン類、フッ素系油剤、紫外線防御剤、粉体、油ゲル化剤、被膜形成剤、皮脂分泌抑制剤、柔軟剤、pH調整剤等が挙げられる。

【0169】具体的には、界面活性剤としては、特に制限されず、非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤等のいずれをも好適に使用することができる。非イオン界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油アルキル硫酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、アルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、脂肪酸アルカリ金属塩、アルキルグリセリルエーテル等が挙げられる。

【0170】また、アニオン界面活性剤としては、直鎖又は分岐鎖のアルキルベンゼンスルホン酸塩、直鎖又は分岐鎖のアルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、アルキル基又はアルケニル基を有するアルキル又はアルケニル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、不飽和脂肪酸塩、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、アルキル基又はアルケニル基を有する α -スルホ脂肪酸塩又はエステル、アシル基及び遊離カルボン酸残基を有するN-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキル基又はアルケニル基を有するリン酸モノ又はジエステル型界面活性剤等が挙げられる。

【0171】両性イオン界面活性剤としては、アルキル基、アルケニル基又はアシル基を有するイミダゾリン系両性界面活性剤、カルボベタイン系、アミドベタイン系、スルホベタイン系、ヒドロキシスルホベタイン系又はアミドスルホベタイン系両性界面活性剤等が挙げられる。更に、ポリエーテル変性シリコーン、特開平4-108795号公報記載のシロキサン誘導体等のシリコーン含有界面活性剤や、パーグルオロアルキル基を有する界面活性剤等を使用することもできる。

【0172】これらの界面活性剤を配合する場合には、全組成中に0.01～20重量%、特に0.1～5重量%配合するのが好ましい。

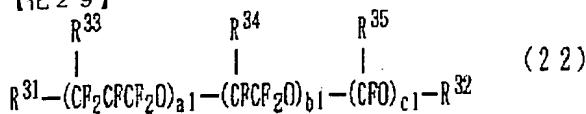
【0173】また、油性成分としては、特に制限されず、揮発性、不揮発性いずれでもよく、例えば固体状又は液体状パラフィン、ワセリン、クリスタルオイル、セレシン、オゾケライト、モンタンロウ、スクワラン、スクワレン等の炭化水素類；ユカリ油、ハッカ油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、アボガド油、牛脂、豚脂、馬脂、卵黄脂、オリーブ油、カルナウバロウ、ラノリン、ホホバ油；グリセリンモノステアリン酸エステル、グリセリンジステアリン酸エステル、グリセリンモノオレイン酸エステル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、フタル酸ジエチル、乳酸ミリスチル、アジピン酸ジイソプロピル、ミリスチン酸セチル、乳酸ミリスチル、アジピン酸ジイソプロピル、ミリスチン酸セチル、乳酸セチル、1-イソステアロイル-3-ミリストイルグリセロール、2-エチルヘキサン酸セチル、パルミチン酸-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸-2-オクチルドデシル、ジ-2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、オレイン酸-2-オクチルドデシル、トリイソステアリン酸グリセロール、ジ-パラメトキシケイヒ酸モノ-2-エチルヘキサン酸グリセリル等のエステル油；ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸等が挙げられる。これらの油性成分を配合する場合には、全組成中に0.001～50重量%、特に0.005～30重量%配合するのが好ましい。

【0174】シリコーン類としては、通常化粧料に配合されるものであれば特に制限されるものではなく、例えばオクタメチルポリシロキサン、テトラデカメチルポリシロキサン、メチルポリシロキサン、高重合メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンのほか、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のメチルポリシクロシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、更には、アルキル変性シリコーン、ポリエーテル・アルキル変性シリコーン、アルキルグリセリルエーテル変性シリコーン、特開平6-72851号公報記載の変性オルガノポリシロキサン等の変性シリコーン等が挙げられる。これらのシリコーン類を配合する場合には、全組成中に0.001～50重量%、特に0.005～30重量%配合するのが好ましい。

【0175】フッ素系油剤としては、常温で液体のパーグルオロ有機化合物であるパーグルオロポリエーテル、フッ素変性シリコーンが好ましく、例えばパーグルオロデカリン、パーグルオロアダマンタン、パーグルオロブチルテトラハイドロフラン、パーグルオロオクタン、パーグルオロノナン、パーグルオロペンタン、パーグルオロデカン、パーグルオロドデカン、フッ素変性シリコーン、一般式(22)

【0176】

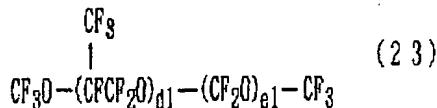
【化29】



【0177】(式中、R³¹、R³³、R³⁴及びR³⁵は同一でも異なってもよく、それぞれフッ素原子、ペーフルオロアルキル基又はペーフルオロアルキルオキシ基を示し、R³²はフッ素原子又はペーフルオロアルキル基を示し、a₁、b₁及びc₁は分子量が500~100、000となる0以上の数を示す。ただし、a₁=b₁=c₁=0となることはない。)で表されるペーフルオロポリユーテルなどが挙げられる。ここで、かつて内に示される各ペーフルオロ基はこの順で並んでいる必要はない。またランダム重合でもブロック重合でもかまわない。かかるペーフルオロポリエーテルとしては、特に粘度が5~5,000cs(センチストークス)の液体状のものが好ましく、例えば次の一般式(23)

【0178】

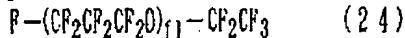
【化30】



【0179】(式中、d₁及びe₁は分子量が500~10,000となる数を示し、d₁/e₁は0.2~2である。)で表されるFOMBLIN HC-04(平均分子量1,500)、同HC-25(同3,200)及び同HC-R(同6,600)(以上モンテフロス社製)や、次の一般式(24)

【0180】

【化31】

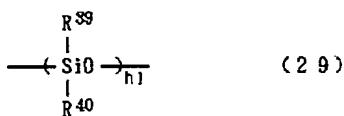
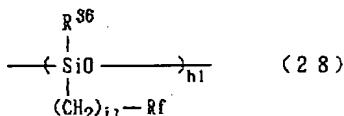
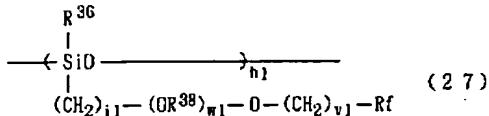
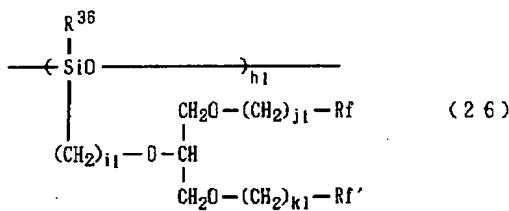
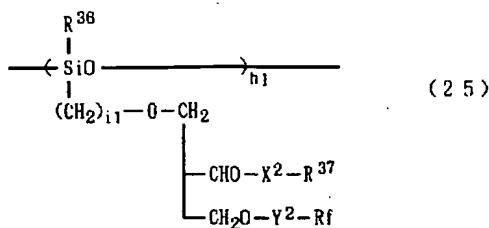


【0181】(式中、f₁は4~500の数を示す。)で表されるデムナムS-20(重量平均分子量25,000)、同S-65(同4,500)、同S-100(同5,600)及び同S-200(同8,400)(以上ダイキン工業社製)などの市販品を使用することができる。

【0182】また、フッ素変性シリコーンとしては、例えれば下記一般式(25)~(28)で表される構造単位の1以上と、下記一般式(29)で表される構造単位とを有するものを挙げることができる。

【0183】

【化32】



【0184】[式中、Rf及びRf'は、同一又は異なっていてもよく、炭素数1~20の直鎖又は分岐鎖のペーフルオロアルキル基又は次式:H(CF₂)_{g1}-(g₁は1~20の整数を示す)で表されるω-H-ペーフルオロアルキル基を示し; R³⁶、R³⁹及びR⁴⁰は、同一又は異なっていてもよく、炭素数1~20の直鎖若しくは分岐鎖の脂肪族炭化水素基又は炭素数5~10の脂環式若しくは芳香族炭化水素基を示し; R³⁷は、水素原子、炭素数1~20の直鎖若しくは分岐鎖の脂肪族炭化水素基、炭素数5~10の脂環式若しくは芳香族炭化水素基、炭素数1~20のペーフルオロアルキル基又は次式:H(CF₂)_{g1}-(g₁は1~20の整数を示す)で表されるω-H-ペーフルオロアルキル基を示し; R³⁸は、炭素数2~6の二価の炭化水素基を示し; X²及びY²は、単結合、-CO-又は炭素数1~6の二価の炭化水素基を示し; i₁は2~16の数を示し、j₁及びk₁はそれぞれ1~16の数を示し、h₁は1~20の数を示し、w₁は0~20の数を示し、v₁は0~200の数を示す]

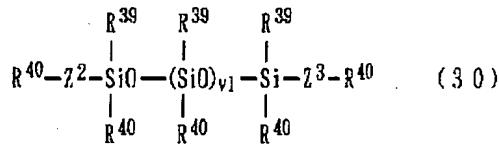
【0185】一般式(25)~(29)で表される構造単位において、Rf及びRf'で示されるペーフルオロアルキル基としては、直鎖及び分岐鎖のいずれのものも用いることができ、例えは、CF₃-、C₂F₅-、C₄F

R^9 -、 C_6F_{13} -、 C_8F_{17} -、 $C_{10}F_{21}$ -、 H (CF_2)
 2 -、 H (CF_2) 4 -、 H (CF_2) 6 -、 H (CF_2) 8
 $-$ 、 $(C_3F_7)C(CF_3)_2$ -などを挙げることができる。また、 $II(CF_2)_g$ -における g としては、 $6 \sim 20$ の整数が好ましい。 R^{36} 、 R^{39} 及び R^{40} で示される炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖アルキル基；イソプロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基、1-エチルプロピル基、2-エチルヘキシル基等の分岐鎖アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基；フェニルナフチル基等の芳香族炭化水素基などを挙げることができる。また、 R^{38} で示される二価の炭化水素基としては、炭素数 $2 \sim 4$ の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基が好ましく、特にエチレン基、プロピレン基が好ましい。

【0186】このような構造単位を有するフッ素変性シリコーンとしては、例えば、下記一般式(30)

【0187】

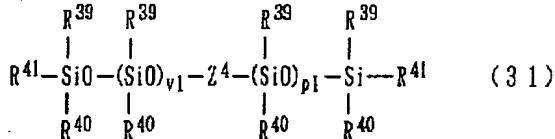
【化33】



【0188】〔式中、 Z^2 及び Z^3 は少なくとも一方は一般式(25)～(28)から選ばれる構造単位を示し、残余は単結合を示し、 v_1 、 R^{39} 及び R^{40} は前記と同じ意味を示す〕で表されるもの、又は下記一般式(31)

【0189】

【化34】



【0190】〔式中、 Z^4 は、一般式(25)～(28)から選ばれる構造単位を示し、 R^{41} は炭素数 $1 \sim 20$ の直鎖若しくは分岐鎖の脂肪族炭化水素基又は炭素数 $5 \sim 10$ の脂環式若しくは芳香族の炭化水素基を示し、 p_1 は $0 \sim 200$ の数を示し、 v_1 、 R^{39} 及び R^{40} は前記と同じ意味を示す〕で表されるものを挙げることができる。

【0191】一般式(25)～(29)で表される構造単位及び一般式(30)、(31)で表されるフッ素変性シリコーンにおける各式中の基としては、化粧くずれ防止及び使用性を考慮した場合、下記のものが好ましい。 R_f 及び R_f' としては、炭素数 $6 \sim 20$ の直鎖若しくは分岐鎖のパーフルオロアルキル基又は次式； $II(CF_2)_{q1}$ - (q_1 は $6 \sim 20$ の整数を示す) で表される $\omega-H$ -パーフルオロアルキル基が好ましい。

R^{36} 、 R^{39} 及び R^{40} としては、同一又は異なっていてもよく、炭素数 $1 \sim 4$ の直鎖又は分岐鎖の脂肪族炭化水素基が好ましい。 R^{37} としては、水素原子、炭素数 $6 \sim 20$ のパーフルオロアルキル基又は次式； $II(CF_2)_{q1}$ - (q_1 は $6 \sim 20$ の整数を示す) で表される $\omega-H$ -パーフルオロアルキル基が好ましい。 R^{38} としては、炭素数 $2 \sim 4$ の二価の炭化水素基が好ましい。 X^2 及び Y^2 は、単結合、 $-CO-$ 又は炭素数 $1 \sim 4$ の二価の炭化水素基が好ましく、 i_1 は $2 \sim 10$ 、特に $2 \sim 5$ の数が好ましく、 j_1 及び k_1 は、それぞれ $2 \sim 10$ 、特に $1 \sim 6$ の数が好ましく、 h_1 は $1 \sim 100$ 、特に $1 \sim 10$ の数が好ましく、 w_1 は $0 \sim 20$ 、特に $0 \sim 5$ の数が好ましく、 v_1 は $0 \sim 100$ 、特に $0 \sim 10$ の数が好ましい。なお、一般式(31)で表されるフッ素変性シリコーンの構造単位の配列は、交互でもブロックでもランダムでもよい。

【0192】更に、フッ素変性シリコーンの好ましい例としては、一般式(26)及び一般式(29)で表される構造単位を有する、特開平5-247214号公報に記載された重合度 $2 \sim 200$ のフッ素変性シリコーン、一般式(27)で表される構造単位を有する特開平6-184312号公報に記載された重合度 $2 \sim 200$ のフッ素変性シリコーン、市販品である旭硝子社製のFSL-300、信越化学工業社製のX-22-819、X-22-820、X-22-821、X-22-822及びFL-100、東レダウコーニングシリコーン社製のFS-1265などを挙げることができる。

【0193】これらのフッ素系油剤を配合する場合には、全組成中に $2 \sim 98$ 重量%、特に $5 \sim 60$ 重量%配合すると、使用感が良好となるため、好ましい。

【0194】また、紫外線防御剤としては、特に限定されず、通常用いられる紫外線散乱剤、油溶性紫外線吸収剤、水溶性紫外線吸収剤のいずれをも好適に使用することができる。これらのうち、紫外線散乱剤としては、例えば酸化チタン、微粒子酸化チタン(特開昭57-67681号公報)、酸化亜鉛、微細亜鉛華(特開昭62-228006号公報)、薄片状酸化亜鉛(特開平1-175921号公報)、酸化鉄、微粒子酸化鉄、酸化セリウム、酸化ジルコニウム等が挙げられ、これらはシリコーン、金属石鹼、N-アシルグルタミン酸、パーフルオロアルキルリン酸エステル等で表面処理したものであつてもよい。これらの形状、大きさ、形態は特に限定されず、ゾルなどの形態で使用してもよい。

【0195】また、油溶性紫外線吸収剤としては、安息香酸系のものとして、パラアミノ安息香酸(以下、PABAと略す)、グリセリルPABA、エチルジヒドロキシプロピルPABA、N-エトキシレートPABAエチルエステル、N-ジメチルPABAエチルエステル、N-ジメチルPABAブチルエステル、N-ジメチルPABAアミルエステル、オクチルジメチルPABA等が；

アントラニリック酸系のものとして、ホモメンチル-N-アセチルアントラニレート等が；サリチル酸系のものとして、アミルサリチレート、メンチルサリチレート、ホモメンチルサリチレート、オクチルサリチレート、フェニルサリチレート、ベンジルサリチレート、p-イソプロパノールフェニルサリチレート等が；桂皮酸系のものとして、オクチルシンナメート、エチル-4-イソブロピルシンナメート、エチル-2, 4-ジイソブロピルシンナメート、メチル-2, 4-ジイソブロピルシンナメート、プロピル-p-メトキシシンナメート、イソブロピル-p-メトキシシンナメート、イソアミル-p-メトキシシンナメート、2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート、2-エトキシエチル-p-メトキシシンナメート、シクロヘキシル-p-メトキシシンナメート、エチル- α -シアノ- β -フェニルシンナメート、2-エチルヘキシル- α -シアノ- β -フェニルシンナメート、グリセリルモノ-2-エチルヘキサノイルジパラメトキシシンナメート等が；ベンゾフェノン系のものとして、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、2-エチルヘキシル-4'-フェニルベンゾフェノン-2-カルボキシレート、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-3-カルボキシベンゾフェノン等が；その他のものとして、3-(4'-メチルベンジリデン)-d1-カソマー、3-ベンジリデン-d1-カソマー、ウロカニン酸エチルエステル、2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール、2, 2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-メトキシベンゾフェニル)ベンゾトリアゾール、ジベンザラジン、ジアニソイルメタン、4-メトキシ-4'-t-ブチルジベンゾイルメタン、5-(3, 3-ジメチル-2-ノルボニリデン)-3-ベンタン-2-オン、特開平2-212579号公報記載のベンゼンビス-1, 3-ジケトン誘導体、特開平3-220153号公報記載のベンゾイルビナコロン誘導体等が挙げられる。

【0196】水溶性の紫外線吸収剤としては、ジエタノールアミン-p-メトキシシンナメート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸ナトリウム、テトラヒドロキシベンゾフェノン、メチルヘルペリジン、3-ヒドロキシ-4-メトキシ桂皮酸ナトリウム、フェルラ酸ナトリウム、ウロカニン酸等や、セイヨウノコギリソウ、アロエ、ビロウドアオイ、ゴボウ、サルビア等の動植物のエキスで紫外線吸収作用をもつもの等が挙げられる。

【0197】これらの紫外線防御剤のうち、特に酸化亜鉛、酸化チタン、微粒子酸化チタン、微細亜鉛華、薄片状酸化亜鉛、微粒子酸化鉄、オクチルジメチルPAB A、2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート、4-メトキシ-4'-t-ブチルジベンゾイルメタン、1-(3, 4-ジメトキシフェニル)-4, 4-ジメチル-1, 3-ペンタンジオンが好ましい。

【0198】これらの紫外線防御剤を配合する場合には、全組成中に0. 1~40重量%、特に0. 1~30%、更に1~20%配合するのが好ましい。

【0199】粉体としては、例えばマイカ、タルク、セリサイト、カオリン、ナイロンパウダー、ポリメチルシリセスキオキサン等の無機顔料；パール等の無機顔料；赤色202号、赤色226号、黄色4号、アルミニウムレーキ等の有機顔料などが挙げられる。また、これらの粉体は、シリコーン処理、金属石鹼処理、アミノ酸処理、脂肪酸処理、アルキルリン酸エステル処理、N-アシルグルタミン酸処理、パーフルオロアルキルリン酸エステル処理等によるフッ素処理などの表面処理を行ったものであってもよい。

【0200】これらの粉体を配合する場合には、全組成中に0. 001~50重量%、特に0. 005~30重量%配合するのが好ましい。

【0201】油ゲル化剤としては、例えばパルミチン酸デキストリン、ステアリン酸デキストリン等のデキストリン脂肪酸エステルなどが挙げられる。これらの油ゲル化剤を配合する場合には、全組成中に0. 001~20重量%、特に0. 01~5重量%配合するのが好ましい。

【0202】被膜形成剤としては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルビロドン、ポリアクリル酸ナトリウム等のビニルポリマー類；キトサンプルランエマルション、アクリル酸アルキル共重合エマルションのエマルション系；可溶性コラーゲン、加水分解エラスチン；シルク抽出液等のポリペプタイド系；分子量20000から4000000のポリエチレングリコール等が挙げられる。これらの被膜形成剤を配合する場合は、全組成中に0. 01~30重量%、特に0. 05~20重量%配合するのが好ましい。

【0203】更に、皮脂分泌抑制剤としては、過剰皮脂に起因する毛穴周りの色素沈着や肌荒れ、にきび等を予防するものであり、例えば「フレグラント ジャーナルNo. 10 (1994年)」に掲載され、一般に皮脂分泌抑制剤として使用されている抗男性ホルモン剤、生薬エキス、收敛剤、その他成分等を用いることができる。

【0204】具体的には、抗男性ホルモン剤としては、例えばオキセンドロン、17- α -メチル- β -ノルテストステロン、クロマジノンアセテート、サイプロテロニアセテート、スピロノラクトン、ヒドロキシフルタミド、エストラジオール、エチニルエストラジオール等が

挙げられる。

【0205】生薬エキスとしては、例えばクルミの葉、オウゴン、セージ、ホップ、ローズマリー、オトギリソウ、ハッカ、カミツレ、何首烏、黄連、黄柏、黃芩、重葉、陳皮、人参、シャクヤク、トウシ、プロポリス、タクシア、タンニン、ハマメリス、ボタン、樺木タル、ローヤルゼリー、コウボエキス等の抽出エキスが挙げられる。

【0206】収斂剤としては、例えばスルホ石炭酸亜鉛、酸化亜鉛、アルミニウムヒドロキシクロライド、アラントインジヒドロキシアルミニウム等が挙げられる。その他、ビタミンB₆、13-シースーレチノイン酸、ビタミンE、グリチルレチン酸、サリチル酸、ニコチン酸、パントテン酸カルシウム、アゼライン酸ジカリウム、10-ヒドロキシウンデカン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等も皮脂分泌抑制剤として用いることができる。

【0207】これらのうち、特にエストラジオール、スルホ石炭酸亜鉛、酸化亜鉛、ローヤルゼリー、10-ヒドロキシウンデカン酸、12-ヒドロキシステアリン酸が好ましい。

【0208】これらの皮脂分泌抑制剤を配合する場合には、全組成中に0.01～10重量%、特に0.1～5重量%（生薬エキスの場合は乾燥固形分として）配合するのが好ましい。

【0209】柔軟剤としては、特に限定されるものではないが、例えば α -ヒドロキシイソ酪酸、 α -ヒドロキシイソカプロン酸、 α -ヒドロキシ-n-カプロン酸、 α -ヒドロキシイソカブリル酸、 α -ヒドロキシ-n-カブリル酸、 α -ヒドロキシ-n-カブリノ酸、 α -ヒドロキシステアリン酸、クエン酸、グリコール酸等の α -ヒドロキシ酸類、リジン、アルギニン、ヒスチジン、オルニチン、カナバニン等の塩基性アミノ酸類、 ϵ -アミノカプロン酸、尿素、2-ヒドロキシグアニジン-2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチルグアニジン等のアミン類の他、特開昭62-99315号公報や特開平2-178207号公報に記載されているペプチド類、特開平6-293625号公報に記載されているトリメチルグリシン等が挙げられる。これらの柔軟剤を配合する場合には、全組成中に0.05～10重量%、特に0.2～5重量%配合するのが好ましい。

【0210】pH調整剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の金属水酸化物、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、尿素、 ϵ -アミノカプロン酸、ピロリドンカルボン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸、乳酸、コハク酸、酒石酸等の有機酸類、グリシンベタイン、リジンベタイン等のベタイン類等が挙げられる。本発明の化粧料は、これらのpH調整剤等により、pH2～11、特にpH3

～10の領域とするのが好ましい。

【0211】更に、その他の成分としては、例えば硫酸マグネシウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム等の無機塩；パラベン、デヒドロ酢酸及びその塩等の防腐剤；エデト酸及びその塩、メタリン酸及びその塩等の金属イオン封鎖剤；6-ヒドロキシヘキサン酸、8-ヒドロキシウンデカン酸、9-ヒドロキシウンデカン酸、10-ヒドロキシウンデカン酸、11-ヒドロキシウンデカン酸エチル等のヒドロキシ酸及びその塩；色素、薬効成分、香料などが挙げられる。

【0212】本発明の化粧料は、常法に従って製造することができる。また、本発明の化粧料は、一般的皮膚化粧料に限定されるものではなく、医薬部外品、外用医薬品等の包含するものであり、その剤型も目的に応じて任意に選択することができ、クリーム状、軟膏状、乳液状、ローション状、溶液状、ゲル状、パック状、パウダ一状、スティック状等とすることができる。

【0213】また、本発明の化粧料は、種々の形態、例えば水／油型乳化化粧料、油／水型乳化化粧料、クリーム、化粧乳液、化粧水、油性化粧料、パック剤、口紅、ファンデーション、皮膚洗浄剤、ヘアートニック、整髪剤、養毛剤、育毛剤等の化粧料とすることができる。

【0214】

【発明の効果】本発明の化粧料は、成分(A)の共重合体と、成分(B)の活性成分とを併用することにより、相乗的に保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果及びシミ・ソバカスの予防・改善効果が高められ、更に使用感及び安定性に優れたものである。特に、本発明化粧料を乳化化粧料とした場合には、その乳化安定性が極めて良好である。

【0215】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、例中の%は特記しない限り重量基準であり、植物抽出物の配合量は乾燥固形分に換算した値で示した。また、合成例において、重量平均分子量はゲル浸透型液体クロマトグラフ法によりクロロホルムを展開溶媒として求めたものであり、値はポリスチレン換算値である。

【0216】合成例1（ポリ（N-アセチルエチレンイミン）変性シリコーンの合成）

メチル-p-トルエンスルホネート（メチルトシート）13.03g（0.070モル）、2-メチル-2-オキサゾリン70g（0.82モル）、アセトニトリル10ml、クロロホルム30mlの混合物を6時間還流し、ポリ（N-アセチルエチレンイミン）の末端反応性ポリマー（分子量1,000）を合成した。この反応液に、両末端3-アミノプロピル置換ポリジメチルシロキサン（チッソ社製、FM3311、分子量1,000）

31.8 g をクロロホルム 50 ml に溶解した溶液を入れ、55℃で24時間反応させた。溶媒を減圧留去することにより、ポリジメチルシロキサンの両末端にポリ(N-アセチルエチレンイミン)鎖の付いたブロック共重合体(分子量 3,000)が得られた。この共重合体は、淡黄色のもろい固体であった(収量 110.2 g、收率 96%)。

【0217】合成例2 (ポリ(N-n-ドデカノイルプロピレンイミン)変性シリコーンの合成)

メチルトシレート 1.45 g (7.8×10^{-3} モル)、2-n-ウンデシル-2-オキサジン 7.8 g (0.033モル)、ジメチルアセトアミド 10 ml の混合物を 100℃ に 24 時間保ち、ポリ(N-n-ドデカノイルプロピレンイミン)(分子量 1,000)を合成した。この反応液に、両末端 3-アミノプロピル置換ポリジメチルシロキサン(チッソ社製、FM3325、分子量 10,000) 38.9 g をクロロホルム 50 ml に溶解した溶液を入れ、72 時間還流した。次いでメタノールにて再沈殿し、残渣を減圧乾燥した。得られた重合体は黄色の粘稠な液体であり、分子量は 12,000 であった(収量 45.7 g、收率 95%)。

【0218】合成例3 (ポリ(N-アセチルエチレンイミン)変性シリコーンの合成)

メチルトシレート 3.26 g (0.018モル)、2-n-メチル-2-オキサゾリン 7.0 g (0.82モル)、アセトニトリル 10 ml、クロロホルム 40 ml の混合物を 6 時間還流し、ポリ(N-アセチルエチレンイミン)(分子量 4,000)を合成した。この反応液に、側鎖に 3-アミノプロピル基の置換したポリジメチルシロキサン(信越化学工業社製、KF865、アミン当量 4,400、分子量 2,000) 63.6 g をクロロホルム 150 ml に溶解した溶液を入れ、55℃で24時間反応させた。溶媒を減圧留去することにより、ポリジメチルシロキサンにポリ(N-アセチルエチレンイミン)鎖の付いたグラフト重合体(分子量 6,000)と分子量 2,000 のシリコーンの混合体が生成した。この重合体は淡黄色のもろい固体であった(収量 134.1 g、收率 98%)。

【0219】合成例4 (N-アセチルエチレンイミン)・(N-n-オクタノイルエチレンイミン)ランダム共重合体変性シリコーンの合成)

メチルトシレート 1.86 g (0.01モル)、2-n-ヘプチル-2-オキサゾリン 1.0 g (0.059モル)、2-メチル-2-オキサゾリン 1.0 g (0.1174モル)、クロロホルム 20 ml の混合物を 6 時間還流し、(N-アセチルエチレンイミン)・(N-n-オクタノイルエチレンイミン)ランダム共重合体(分子量 2,000)を合成した。側鎖に 2-アミノエチルアミノプロピル基の置換したポリジメチルシロキサン(信越化学工業社製、KF857、アミン当量 830、粘度 7

0 cs (25℃)) 43.34 g をクロロホルム 150 g に溶解した溶液に、上記ランダム共重合体溶液を入れ、10 時間還流した。溶媒を減圧留去することにより、ポリジメチルシロキサンにポリ(N-アシルエチレンイミン)のグラフトした共重合体(分子量 19,000)が得られた。この共重合体は淡黄色の粘稠な液体であった(収量 64.5 g、收率 99%)。

【0220】合成例5 (ポリ(N-ホルミルプロピレンイミン)変性シリコーンの合成)

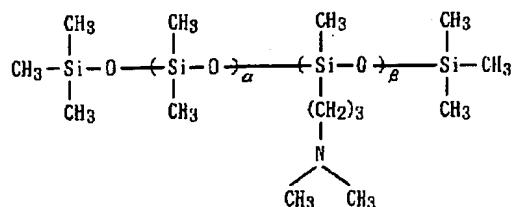
メチルトシレート 13.03 g (0.070モル)、2-オキサジン 7.0 g (0.82モル)、アセトニトリル 10 ml、クロロホルム 30 ml の混合物を 6 時間還流し、ポリ(N-ホルミルプロピレンイミン)の末端反応性ポリマー(分子量 1,000)を合成した。この反応液に側鎖に 3-メルカプトプロピル基の置換したポリジメチルシロキサン(信越化学工業社製、X-22-980、イオウ含有量 1.7%、粘度 150 cs (25℃)) 50 g をクロロホルム 100 ml に溶解した溶液を入れ、30℃で 3 時間、次いで 60℃で 24 時間反応した。溶媒を減圧留去することにより、ポリジメチルシロキサンにポリ(N-ホルミルプロピレンイミン)鎖の付いたグラフト重合体(分子量 6,200)が得られた。この共重合体は淡黄色の粘稠液体であった(収量 129.0 g、收率 97%)。

【0221】合成例6 (側鎖に 3 級アミノ基を含むアミノ変性シリコーン(合成例7の前駆体)の合成)

N, N-ジメチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン 6.00 g (0.031モル) と水 1.46 g (0.081モル) の混合物を 60℃ で 5 時間加熱後、生成するメタノール及び水を 60℃、2~5 mmHg にて減圧除去する。80℃ に昇温後、オクタメチルシクロテトラシロキサン 228 g (0.769モル)、ヘキサメチルジシロキサン 1.92 g (1.18×10^{-2} モル) 及び重合触媒 0.90 g (テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド 0.12 g (1.32×10^{-3} モル) 含有; テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド 5 水和物をオクタメチルシクロテトラシロキサン及びトルエンに溶かし、80℃ で 12 時間反応後、80℃ / 2 mmHg にて真空乾燥することにより調製した。テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド含有量は、塩酸滴定法により求めた。) を加え、72 時間窒素ガス雰囲気下で加熱する。120℃、2~5 mmHg の真空下でオリゴマーを除去することにより、下記式で表される側鎖に 3 級アミノ基を含むアミノ変性シリコーンを合成した。生成物は無色透明のオイル (225 g) であった。重量平均分子量は 22,000 であった。アミン当量を塩酸滴定法にて求めたところ 7,200 であった。

【0222】

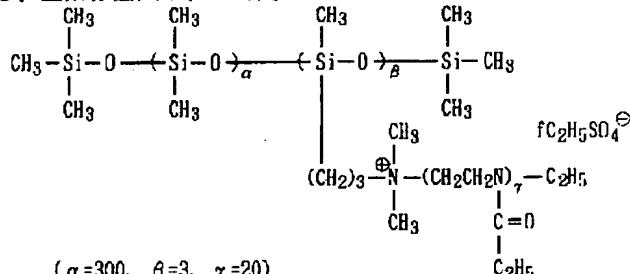
【化35】



($\alpha = 300$, $\beta = 3$)

【0223】合成例7 (ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン) 変性シリコーンの合成)

硫酸ジエチル 2.36 g (0.0153モル) と 2-エチル-2-オキサゾリン 30.3 g (0.306モル) をクロロホルム 43 ml に溶解し、窒素雰囲気下、5時間



$$(\alpha = 300, \beta = 3, \gamma = 20)$$

【0225】合成例8 (ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン) 変性シリコーンの合成)

硫酸ジエチル 3. 55 g (0. 0230 モル) と 2-エチル-2-オキサゾリン 27. 4 g (0. 276 モル) を脱水した酢酸エチル 60 g に溶解し、窒素雰囲気下 4 時間加熱還流し、ポリ (N-ブロピオニルエチレンイミン) の末端反応性ポリマー (分子量 1, 200) を合成した。ここに、側鎖 1 級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン (分子量 110, 000, アミン当量 2, 800) 400 g (アミノ基にして 0. 0192 モル) の 50 % 酢酸エチル溶液を一括して加え、8 時間加熱還流した。反応混合物を減圧濃縮し、ポリジメチルシロキサンに N-ブロピオニルエチレンイミン鎖の付いたグラフト共重合体 (分子量 115, 000) が得られた。この共重合体は淡黄色ゴム状固体であった (収量 427 g, 収率 99 %)。

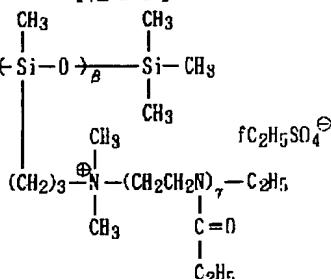
【0226】合成例9 (ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)変性シリコーンの合成)

硫酸ジエチル 3. 77 g (0. 0244 モル) と 2-エチル-2-オキサゾリン 4. 4 g (0. 488 モル) を脱水したクロロホルム 107 g に溶解し、窒素雰囲気下 5 時間加熱還流し、ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) の末端反応性ポリマー (分子量 2,000) を合成した。ここに、側鎖 1 級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン (分子量 110,000, アミン当量 9,840) 400 g (アミノ基にして 0.0407 モル) の 50% 酢酸エチル溶液を一括して加え、13 時間加熱還流した。反応混合物を減圧濃縮し、ポリジメチルシロキサンに N-プロピオニルエチレンイミン鎖の付いたグラフト共重合体 (分子量 137,000) が得られた。

加熱還流し、ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) の末端反応性ポリマー (分子量 2,000) を合成した。ここに、合成例 6 で合成した 3 級アミノ変性シリコーン 100 g (アミノ基として 0.0139 モル) のクロロホルム 270 mL 溶液を一括して加え、16 時間加熱還流した。反応混合物を減圧濃縮し、下記式で表されるポリジメチルシロキサンに N-プロピオニルエチレンイミン鎖の付いたグラフト共重合体 (分子量 28,900) が得られた。この重合体は淡黄色ゴム状固体であつた (収量 129 g、収率 97%)。

[0224]

【化36】



た。得られた共重合体は淡黄色ゴム状固体(收量444 g, 收率98%)であった。

【0227】合成例10 (アルキルピロリドン変性シリコーンの合成)

メチルハイドロジェンポリシロキサン500g(SiHにして2.91モル、重量平均分子量100,000、SiH当量172)に塩化白金酸の5%イソプロピアルコール溶液2.0gを加えて窒素雰囲気下で攪拌しながら、ここにN-(3-プロペニル)ピロリドン382g(3.06モル)を系内の温度が60℃を超えないよう速度で滴下した。滴下終了後系内を65℃に保ち、更に3時間攪拌を続けて室温に戻した。これにエタノール3,530gを加えて均一溶液にし、更に活性炭粉末10gを加えて30分間室温で攪拌した後活性炭を濾別した。得られた溶液を減圧下で濃縮し、エタノール及び未反応のN-(3-プロペニル)ピロリドンを留去して、アルキルピロリドン基を側鎖に有するメチルポリシロキサン847g(收率98%)を無色透明ゴム状固体として得た。重量平均分子量は155,000であった。また、FT-IRスペクトルにおいて、Si-H伸縮振動吸収(2125cm⁻¹)は見られなかった。

【0228】合成例11 (糖由来残基含有シリコーンの合成)

アミン当量が 9.96、重量平均分子量が 108,000 である γ -アミノプロピル変性ジメチルポリシロキサン 200 g (アミノ基にして 0.201 モル)、 δ -グルコノラクトン 39.3 g (0.221 モル)、及びメタノール 200 g を混合し、窒素雰囲気下で激しく攪拌しながら、8 時間加熱還流した。この溶液をメタノールで 3 倍に希釈し、室温で激しく攪拌している 10 リットル

の水に滴下した。搅拌を止めて沈澱を濾取し、水洗後減圧乾燥して、糖由来残基含有ジメチルポリシロキサンを無色透明弹性固体として 204 g (收率 86%) 得た。溶媒としてメタノールを使用した塩酸による中和滴定の結果、アミノ基は残存していないことがわかった。また、シリコーンセグメントの含有率は 86% であった。

【0229】合成例 12 (カルボベタイン変性シリコーンの合成)

硫酸ジエチル 30.6 g (0.198 モル) と 1-(2-カルボエトキシエチル) アゼチジン 1498.2 g (9.53 モル) を脱水した酢酸エチル 3,058 g に溶解し、窒素雰囲気下 15 時間加熱還流し、末端反応性ポリ (N-プロピレンイミン) を合成した。ここに、側鎖一級アミノプロピル変性ポリジメチルシロキサン (分子量 110,000、アミン当量 4,840) 800 g (アミノ基にして 0.165 モル) の 50% 酢酸エチル溶液を一括して加え、12 時間加熱還流した。反応混合物を減圧濃縮し、N-プロピレンイミン-ジメチルシロキサン共重合体を淡黄色固体 (2,212 g、收率 95%) として得た。得られた反応混合物をジエチルエーテル 5,000 g に溶解し、β-プロピオラクトン 824 g (11.4 モル) を室温で添加し、一昼夜室温で反応させた。得られた溶液を減圧濃縮し、N-プロピレンカルボベタイン-ジメチルシロキサン共重合体を淡黄色固体として得た。

【0230】合成例 13 [ビニルベンジルで末端封鎖されたポリ (2-エチル-2-オキサゾリン) マクロモノマー (合成例 14 の前駆体) の合成]

2-エチル-2-オキサゾリン 50 g (0.5044 モル)、メタ・パラビニルベンジルクロライド 0.3816 g (0.0025 モル) [アルドリッヒ ケミカル社製]、ヨウ化ナトリウム 0.562 g (0.0037 モル)、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン 0.06 g (0.00023 モル)、アセトニトリル 50 ml の混合物を 16 時間 90°C で還流し、ジクロロメタン 100 ml を添加して反応を終了させた。合成物が入っている混合溶液を濾過し、更にエーテル 800 ml 中にて析出させて、吸引濾過して取り出し、真空乾燥することによりポリ (2-エチル-2-オキサゾリン) マクロモノマーが得られた (收量 40 g、收率 90%)。

【0231】合成例 14 [n-ブチルアクリレート/2-メトキシエチルアクリレート/ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) /ポリジメチルシロキサン共重合体 (36/22/40/5) の合成]

n-ブチルアクリレート 3.6 g (0.0281 モル)、2-メトキシエチルアクリレート 2.2 g (0.0169 モル)、ジメチルポリシロキサン ($M_w = 10,000$ チッソ社製) 0.2 g (0.00002 モル)、合成例 13 で作ったポリ (2-エチル-2-オキサゾリン) マクロモノマー 4.0 g (0.001 モ

ル)、アセトン 90 ml の混合物に開始剤としてアソビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.015 g (0.0001 モル) を加え、24 時間還流し、メタノール 5 ml を加えて合成を停止させた。反応混合物をテフロンコートパンに注ぎ真空乾燥機に入れ室温にてアセトンを乾燥させる。得られた合成物をエタノールに溶解させ、不溶物を濾過し、濾液を取り出しエタノールを減圧留去することにより、[n-ブチルアクリレート/2-メトキシエチルアクリレート/ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) /ポリジメチルシロキサン共重合体]を得た。この共重合体はゴム状固体であった (收量 9.0 g)。

【0232】合成例 15 [アクリル酸/n-ブチルメタクリレート/ポリジメチルシロキサン共重合体 (10/70/20) の合成]

ポリマー I : フラスコ内にアクリル酸 10 部、n-ブチルメタクリレート 70 部及び 20 K-PDMS マクロマー 20 部を入れた。40% の最終モノマー濃度を得るために充分な酢酸エチルを加える。モノマー量と比較して 0.1 重量% のレベルまで開始剤過酸化ベンゾイルを加えた。容器を排気し、窒素で再充填した。60°C に加熱し、この温度を搅拌下で 48 時間維持した。室温まで冷却することで反応を終結させ、反応混合物をテフロンコートパンに注ぎ真空オーブンに入ることで酢酸エチルを乾燥除去し、アクリル酸/n-ブチルメタクリレート/ポリジメチルシロキサン (=10/70/20) (分子量 100,000) を得た。

【0233】実施例 1

表 1 ~ 表 6 に示す組成の化粧料を常法により製造した。得られた化粧料について、これを使用したときの皮膚の保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果、シミ・ソバカスの予防・改善効果及び使用感、並びに乳化安定性を評価した。結果を表 1 ~ 表 6 に示す。なお、植物抽出物の配合量は、乾燥固形分としての値で示した。

【0234】(評価方法)

(1) 皮膚の保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果、シミ・ソバカスの予防・改善効果及び使用感: 専門パネラー 20 名に 2 カ月間各化粧料を使用してもらい、下記の基準で官能評価を行った。

◎: 20 名中、16 名以上が良好と判断した。

○: 20 名中、11 ~ 15 名が良好と判断した。

△: 20 名中、6 ~ 10 名が良好と判断した。

×: 20 名中、5 名以下が良好と判断した。

【0235】(2) 乳化安定性: 各化粧料を 50°C で 1 カ月保存し、その状態を目視により、下記の基準で評価した。

◎: 状態に変化は認められない。

○：状態にやや変化が認められる。
△：状態に大きな変化が認められる。
×：分離が認められる。

【0236】

【表1】

| 成 分 (%) | 本発明品 | | |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 1 | 2 | 3 |
| (1) ポリ(N-アセチルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例1) | 2 | - | - |
| (2) ポリ(N- α -ドデカノイルプロピレンイミン)変性シリコーン (合成例2) | - | 2 | - |
| (3) ポリ(N-アセチルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例3) | - | - | 2 |
| (4) ポリ(N-アセチルエチレンイミン)・(N- α -オクタノイルエチレンイミン)ランダム共重合体変性シリコーン (合成例4) | - | - | - |
| (5) ポリ(N-ホルミルプロピレンイミン)変性シリコーン (合成例5) | - | - | - |
| (6) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例7) | - | - | - |
| (7) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例8) | - | - | - |
| (8) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例9) | - | - | - |
| (9) セラミド類似構造物質 ² | 3 | - | - |
| (10) セラミド類似構造物質 ³ | - | 3 | - |
| (11) セラミド類似構造物質 ³ | 1 | 1 | 3 |
| (12) グリセリン | 5 | 5 | 5 |
| (13) 1,3-ブチレングリコール | - | 0.4 | 0.4 |
| (14) アルギニン | 0.4 | - | - |
| (15) ハマメリス抽出物 ⁴ | 0.5 | - | - |
| (16) ポタン抽出物 ⁵ | - | 0.5 | - |
| (17) アスナロ抽出物 ⁵ | - | - | 0.5 |
| (18) カミツレ抽出物 ⁷ | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (19) 香抽出物 ⁸ | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (20) レーアスコルビン酸リシン酸エステルマグネシウム | 2.0 | - | - |
| (21) アルブチン | - | 2.0 | - |
| (22) コウジ酸 | - | - | 0.05 |
| (23) グリチルレチン酸ステアリル | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| (24) セタノール | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| (25) ステアリルアルコール | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (26) 酸性ヘテロ多糖類 ⁹ | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (27) アクリル酸系ポリマー(カーボボール 981) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (28) アクリル酸系ポリマー(ペムラン TR-2) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (29) キサンタンガム | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (30) ヒアルロン酸ナトリウム | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (31) コレスステロール | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| (32) $d\ell$ - α -トコフェロール | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| (33) ニコチン酸- $d\ell$ - α -トコフェロール | 1 | - | - |
| (34) ニコチン酸アミド | - | 1 | - |
| (35) 酢酸- $d\ell$ - α -トコフェロール | - | - | 1 |
| (36) マロニエ抽出物 ¹⁰ | - | - | - |
| (37) 米胚芽油 | - | - | - |
| (38) エタノール | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| (39) 香料 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (40) 布製水 | バランス | バランス | バランス |
| 保湿効果 肌荒れの予防・改善効果 肌のはり・弹力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果 シワの形成の予防・改善効果 シミ・ソバカスの予防・改善効果 使用感 乳化安定性 | ○ ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ ○ | ○ ○ ○ ○ ○ |

【0237】

【表2】

| 成 分 (%) | 本発明品 | | |
|--|------|------|------|
| | 4 | 5 | 6 |
| (1) ポリ(N-アセチルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例1) | - | - | - |
| (2) ポリ(N-ロードカノイルプロピレンイミン)変性シリコーン (合成例2) | - | - | - |
| (3) ポリ(N-アセチルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例3) | - | - | - |
| (4) ポリ(N-アセチルエチレンイミン)・(N-n-オクタノイルエチレンイミン)ランダム共重合体変性シリコーン (合成例4) | 2 | - | - |
| (5) ポリ(N-ホルミルプロピレンイミン)変性シリコーン (合成例5) | - | 2 | - |
| (6) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例7) | - | - | 2 |
| (7) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例8) | - | - | - |
| (8) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例9) | - | - | - |
| (9) セラミド1) | 3 | - | - |
| (10) セラミド類似構造物質 ²⁾ | - | 3 | - |
| (11) セラミド類似構造物質 ³⁾ | 1 | 1 | 3 |
| (12) グリセリン | - | 5 | - |
| (13) 1,3-ブチレングリコール | 5 | - | 5 |
| (14) アルギニン | 0.4 | 0.4 | - |
| (15) ハマメリス抽出物 ⁴⁾ | 0.5 | - | 0.4 |
| (16) ボタン抽出物 ⁵⁾ | - | 0.5 | - |
| (17) アヌラロ抽出物 ⁶⁾ | - | - | 0.5 |
| (18) カミツレ抽出物 ⁷⁾ | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (19) 茎抽出物 ⁸⁾ | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (20) L-アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム | 2 | - | - |
| (21) アルブチン | - | 2 | - |
| (22) コウジ酸 | - | - | 2 |
| (23) グリチルレチン酸ステアリル | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (24) セタノール | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| (25) ステアリルアルコール | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (26) 酸性ヘテロ多糖類 ⁹⁾ | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (27) アクリル酸系ポリマー(カーボボール 981) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (28) アクリル酸系ポリマー(ペムラン TR-2) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (29) キサンタンガム | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (30) ヒアルロン酸ナトリウム | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (31) コレスチロール | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| (32) dL-α-トコフェロール | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| (33) ニコチン酸-dL-α-トコフェロール | - | - | - |
| (34) ニコチン酸アミド | - | - | - |
| (35) 胡麻-dL-α-トコフェロール | - | - | - |
| (36) マロニエ抽出物 ¹⁰⁾ | 1 | - | - |
| (37) 米胚芽油 | - | - | - |
| (38) エタノール | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| (39) 香料 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (40) 精製水 | バランス | バランス | バランス |

[0238]

【表3】

| 成 分 (%) | 本発明品 | |
|---|--------------------------|-------------------|
| | 7 | 8 |
| (1) ポリ(N-アセチルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例1) | — | — |
| (2) ポリ(N-フルードデカノイルプロピレンイミン)変性シリコーン (合成例2) | — | — |
| (3) ポリ(N-アセチルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例3) | — | — |
| (4) ポリ(N-アセチルエチレンイミン)-(N-α-オクタノイルエチレンイミン)ランダム共重合変性シリコーン (合成例4) | — | — |
| (5) ポリ(N-ホルミルプロピレンイミン)変性シリコーン (合成例5) | — | — |
| (6) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例6) | — | — |
| (7) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例7) | 2 | — |
| (8) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例8) | — | 2 |
| (9) セラミド ¹⁾ | 3 | — |
| (10) セラミド類似構造物質 ²⁾ | — | 3 |
| (11) セラミド類似構造物質 ³⁾ | — | 1 |
| (12) グリセリン | 5 | — |
| (13) L-3-ブチレングリコール | — | 5.4 |
| (14) アルギニン | 0.4 | 0.4 |
| (15) ハマメリス抽出物 ⁴⁾ | 0.5 | — |
| (16) ボタン抽出物 ⁵⁾ | — | 0.5 |
| (17) アスナロ抽出物 ⁶⁾ | — | — |
| (18) カミツレ抽出物 ⁷⁾ | 0.5 | 0.5 |
| (19) 糸抽出物 ⁸⁾ | 0.5 | 0.5 |
| (20) L-アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム | 2 | — |
| (21) アルブチン | — | 2 |
| (22) コウジ酸 | — | — |
| (23) グリチルレチン酸ステアリル | 0.05 | 0.05 |
| (24) セタノール | 0.3 | 0.3 |
| (25) ステアリルアルコール | 0.2 | 0.2 |
| (26) 酸性ヘテロ多糖類 ⁹⁾ | 0.1 | 0.1 |
| (27) アクリル酸系ポリマー(カーボボール 981) | 0.2 | 0.2 |
| (28) アクリル酸系ポリマー(ペムラン TR-2) | 0.2 | 0.2 |
| (29) キサンタンガム | 0.1 | 0.1 |
| (30) ヒアルロン酸ナトリウム | 0.1 | 0.1 |
| (31) コレスステロール | 1.0 | 1.0 |
| (32) d-α-トコフェロール | 1.0 | 1.0 |
| (33) ニコチン酸-d-α-トコフェロール | — | — |
| (34) ニコチン酸アミド | 1 | — |
| (35) 脂酸-d-α-トコフェロール | — | 1 |
| (36) マロニエ抽出物 ¹⁰⁾ | — | — |
| (37) 米胚芽油 | — | — |
| (38) エタノール | 5.0 | 5.0 |
| (39) 香料 | 0.1 | 0.1 |
| (40) 精製水 | バランス | バランス |
| 保湿効果 肌荒れの予防・改善効果 肌のはり・弾力の養え・顔色のくすみ等の予防・改善効果 シワの形成の予防・改善効果 シミ・ソバカスの予防・改善効果 使用感 乳化安定性 | ○○○ ○○○ ○○○ ○○○ | ○○○ ○○○ ○○○ |

【0239】

【表4】

| 成 分 (%) | 比 較 品 | | |
|---|-------|------|--------|
| | 1 | 2 | 3 |
| (1) ポリ(N-アセチルエチレンイミン) 変性シリコーン (合成例1) | - | - | - |
| (2) ポリ(N- <i>n</i> -ドデカノイルプロピレンイミン) 変性シリコーン (合成例2) | - | - | - |
| (3) ポリ(N-アセチルエチレンイミン) 変性シリコーン (合成例3) | - | - | - |
| (4) ポリ(N-アセチルエチレンイミン)・(N- <i>n</i> -オクタノイルエチレンイミン)ランダム共重合体変性シリコーン (合成例4) | - | - | - |
| (5) ポリ(N-ホルミルプロピレンイミン) 変性シリコーン (合成例5) | - | - | - |
| (6) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン) 変性シリコーン (合成例7) | - | - | - |
| (7) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン) 変性シリコーン (合成例8) | - | - | - |
| (8) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン) 変性シリコーン (合成例9) | - | - | - |
| (9) セラミド類似構造物質 ²⁾ | 3 | - | 3 |
| (10) セラミド類似構造物質 ³⁾ | - | - | 5 |
| (11) セラミド | - | - | - |
| (12) グリセリン | 5 | - | - |
| (13) L,3-ブチレングリコール | 0.4 | 0.4 | - |
| (14) アルギニン | 0.5 | 0.5 | - |
| (15) ハマメリス抽出物 ⁴⁾ | - | - | 0.5 |
| (16) ボタン抽出物 ⁵⁾ | - | - | - |
| (17) アスナロ抽出物 ⁶⁾ | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (18) カミツレ抽出物 ⁷⁾ | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| (19) 茶抽出物 ⁸⁾ | - | 2 | - |
| (20) L-アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム | 2 | - | 2 |
| (21) アルブチン | - | - | - |
| (22) コウジ酸 | - | - | - |
| (23) グリチルレチン酸ステアリル | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| (24) セタノール | 0.3 | - | 0.3 |
| (25) ステアリルアルコール | 0.2 | - | 0.2 |
| (26) 酸性ヘテロ多糖類 ⁹⁾ | 0.1 | - | 0.1 |
| (27) アクリル酸系ポリマー (カーボボール 981) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (28) アクリル酸系ポリマー (ペムラン TR-2) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (29) キサンタンガム | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (30) ヒアルロン酸ナトリウム | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (31) コレステロール | 1.0 | - | 1.0 |
| (32) $d\beta$ - α -トコフェロール | 1.0 | 1.0 | - |
| (33) ニコチン酸- $d\beta$ - α -トコフェロール | 1 | - | - |
| (34) ニコチン酸アミド | - | 1 | - |
| (35) 脂酸- $d\beta$ - α -トコフェロール | - | - | - |
| (36) マロニエ抽出物 ¹⁰⁾ | - | - | - |
| (37) 米胚芽油 | - | - | - |
| (38) エタノール | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| (39) 香 料 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (40) 精製水 | バランス | バランス | バランス |
| 保湿効果 | △ | △ | ○ |
| 肌荒れの予防・改善効果 | △△ | △△ | △△○○○○ |
| 肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果 | △△ | △△ | △△○○○○ |
| シワの形成の予防・改善効果 | △△ | △△ | △△○○○○ |
| シミ・ソバカスの予防・改善効果 | △△ | △△ | △△○○○○ |
| 使用感 | △△ | △△ | △△○○○○ |
| 乳化安定性 | △△ | △△ | △△○○○○ |

【表5】

| 成 分 (%) | 比 較 品 | | |
|---|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| | 4 | 5 | 6 |
| (1) ポリ(N-アセチルエチレンイミン) 変性シリコーン (合成例1) | - | - | - |
| (2) ポリ(N-n-ドデカノイルプロピレンイミン) 変性シリコーン (合成例2) | - | - | - |
| (3) ポリ(N-アセチルエチレンイミン) 変性シリコーン (合成例3) | - | - | - |
| (4) ポリ(N-アセチルエチレンイミン)・(N-n-オクタノイルエチレンイミン) ランダム共重合体変性シリコーン (合成例4) | - | - | - |
| (5) ポリ(N-ホルミルプロピレンイミン) 変性シリコーン (合成例5) | - | - | - |
| (6) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン) 変性シリコーン (合成例6) | - | - | - |
| (7) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン) 変性シリコーン (合成例8) | - | - | - |
| (8) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン) 変性シリコーン (合成例9) | - | - | - |
| (9) セラミド ¹⁾ | - | - | 8 |
| (10) セラミド類似構造物質 ²⁾ | 3 | - | - |
| (11) セラミド類似構造物質 ³⁾ | - | 5 | - |
| (12) グリセリン | - | - | 5 |
| (13) L-β-ブチレングリコール | 5 | - | 0.4 |
| (14) アルギニン | 0.4 | 0.4 | 0.5 |
| (15) ハマメリス抽出物 ⁴⁾ | - | - | - |
| (16) ボタン抽出物 ⁵⁾ | - | 0.5 | - |
| (17) アスナロ抽出物 ⁶⁾ | - | 0.5 | - |
| (18) カミツレ抽出物 ⁷⁾ | 0.5 | - | 0.5 |
| (19) 茶抽出物 ⁸⁾ | 0.5 | - | - |
| (20) L-アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム | 2 | - | - |
| (21) アルブチン | - | - | 2 |
| (22) コウジ酸 | - | - | - |
| (23) グリチルレチン酸ステアリル | 0.05 | - | 0.05 |
| (24) セタノール | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| (25) ステアリルアルコール | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (26) 酸性ヘテロ多糖類 ⁹⁾ | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (27) アクリル酸系ポリマー(カーボボール 981) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (28) アクリル酸系ポリマー(ペムラン TR-2) | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| (29) キサンタンガム | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (30) ヒアルロン酸ナトリウム | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (31) コレステロール | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| (32) d-α-トコフェロール | - | 1.0 | - |
| (33) ニコチン酸-d-α-トコフェロール | - | - | - |
| (34) ニコチン酸アミド | - | - | - |
| (35) 脂酰-d-α-トコフェロール | - | - | - |
| (36) マロニエ抽出物 ¹⁰⁾ | 1 | - | - |
| (37) 米胚芽油 | - | 1 | - |
| (38) エタノール | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| (39) 香料 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (40) 精製水 | バランス | バランス | バランス |
| 保湿効果 肌荒れの予防・改善効果 肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果 シワの形成の予防・改善効果 シミ・ソバカスの予防・改善効果 使用感 乳化安定性 | ○○ ○○△○○ ○○○○○○ | ○○ ○○○○○○ ○○○○○○ | ○○ ○○△○○ ○○○○○○ |

【表6】

| 成 分 (%) | 比較品 |
|---|----------------------------|
| | 7 |
| (1) ポリ(N-アセチルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例1) | - |
| (2) ポリ(N-n-ドデカノイルプロピレンイミン)変性シリコーン (合成例2) | - |
| (3) ポリ(N-アセチルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例3) | - |
| (4) ポリ(N-アセチルエチレンイミン)・(N-n-オクタノイルエチレンイミン)ランダム共重合体変性シリコーン (合成例4) | - |
| (5) ポリ(N-ホルミルプロピレンイミン)変性シリコーン (合成例5) | - |
| (6) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例7) | - |
| (7) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例8) | - |
| (8) ポリ(N-プロピオニルエチレンイミン)変性シリコーン (合成例9) | - |
| (9) セラミド1) | - |
| (10) セラミド類似構造物質2) | 3 |
| (11) セラミド類似構造物質3) | - |
| (12) グリセリン | 5 |
| (13) 1,3-ブチレングリコール | - |
| (14) アルギニン | 0.4 |
| (15) ハマメリス抽出物4) | - |
| (16) ボタン抽出物5) | 0.5 |
| (17) アスナロ抽出物6) | - |
| (18) カミツレ抽出物7) | 0.5 |
| (19) 茶抽出物8) | 0.5 |
| (20) L-アスコルビン酸リシン酸エステルマグネシウム | - |
| (21) アルブチン | - |
| (22) コウジ酸 | 2 |
| (23) グリチルレチン酸ステアリル | 0.05 |
| (24) セタノール | 0.3 |
| (25) ステアリルアルコール | 0.2 |
| (26) 酸性ヘテロ多糖類9) | 0.1 |
| (27) アクリル酸系ポリマー(カーボボール981) | - |
| (28) アクリル酸系ポリマー(ペムランTR-2) | - |
| (29) キサンタンガム | - |
| (30) ヒアルロン酸ナトリウム | - |
| (31) コレスチロール | 1.0 |
| (32) dL-α-トコフェロール | 1.0 |
| (33) ニコチン酸-dL-α-トコフェロール | 1 |
| (34) ニコチン酸アミド | - |
| (35) 酪酸-dL-α-トコフェロール | - |
| (36) マロニエ抽出物10) | - |
| (37) 米胚芽油 | 5.0 |
| (38) エタノール | 0.1 |
| (39) 香料 | - |
| (40) 精製水 | バランス |
| 保湿効果 肌荒れの予防・改善効果 肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果 シワの形成の予防・改善効果 シミ・ソバカスの予防・改善効果 使用感 乳化安定性 | ○ ○ ○ ○ △ × |

【0242】1) 一般式(16)において、 $R^{21} = C_{15}H_{31}$, $R^{22} = C_6H_{13}$ (C_2H_2)₁₆ = C_8H_{16} のもの
 2) 一般式(17)において、 $R^{23} = C_{16}H_{33}$, $R^{24} = C_{15}H_{31}$, $a = b = d = 0$, $c = 1$ のもの
 3) 一般式(18)において、 $R^{25} = C_{16}H_{33}$, $R^{26} = C_{13}H_{27}$, $R^{27} = C_3H_6$, $R^{28} = OCH_3$ のもの
 4) ハマメリスリキッド(一丸ファルコス社製)
 5) ファルコレックスボタンピE(一丸ファルコス社製)
 6) アスナロ抽出液(一丸ファルコス社製)
 7) カミツレ抽出液(丸善製薬社製)
 8) 緑茶リキッド(一丸ファルコス社製)
 9) 特開昭64-10997号公報の実施例1に準じて
 製造したチューベローズのカルス由来の酸性ヘテロ多糖
 類
 10) マロニエ抽出液BG(丸善製薬社製)

(成分)

【0243】表1～表6の結果から明らかなように、本発明の化粧料はいずれも、従来の化粧料と比較して、保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果及びシミ・ソバカスの予防・改善効果が相乗的に高められ、更に使用感及び乳化安定性においても良好な結果を示した。

【0244】実施例2(O/W型乳液)

下記組成の乳液を常法に従って製造した。得られた乳液は保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果及びシミ・ソバカスの予防・改善効果が相乗的に高められ、更に使用感及び乳化安定性においても良好な結果を示した。

【0245】

【表7】

(重量%)

| | |
|---|------|
| ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) 変性シリコーン (合成例 7) | 3. 0 |
| セタノール | 1. 0 |
| スクワラン | 5. 0 |
| セラミド類似構造物質 ²⁾ | 3. 0 |
| ハマメリス抽出物 (ハマメリスリキッド: 一丸ファルコス社製) | 0. 5 |
| アクリル酸系ポリマー (ペムラン TR-2 : B. F. グットリッヂ社製) | 0. 1 |
| アクリル酸系ポリマー (カーボボール 981 : B. F. グットリッヂ社製) | 0. 1 |
| キサンタンガム | 0. 1 |
| ヒアルロン酸ナトリウム | 0. 1 |
| アルブチン | 2. 0 |
| ローズマリー抽出物 (フィテレンEG-009(BG) : 一丸ファルコス社製) | 0. 5 |
| ポリオキシエチレン (40) 硬化ヒマシ油 | 1. 0 |
| 酸性ヘテロ多糖類 ³⁾ | 0. 1 |
| エタノール | 5. 0 |
| グリセリン | 2. 0 |
| ニコチン酸-d1- α -トコフェロール | 2. 0 |
| L-アルギニン | 0. 2 |
| エタノール | 5. 0 |
| 香料 | 0. 1 |
| 精製水 | バランス |

【0246】実施例3 (W/O型乳液)

下記組成の乳液を常法に従って製造した。得られた乳液は保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果及びシミ・ソバカスの予防・改善効果が

相乗的に高められ、更に使用感及び乳化安定性においても良好な結果を示した。

【0247】

【表8】

| (成分) | (重量%) |
|--|-------|
| ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) 変性シリコーン (合成例 8) | 3. 0 |
| セラミド類似構造物質 ³⁾ | 3. 0 |
| ジメチルポリシロキサン (シリコーンKF96-A(6cs) : 信越化学工業社製) | 5. 0 |
| 環状シリコーン | 5. 0 |
| ジメチルポリシロキサン・メチルポリオキシエチレン共重合体 (シリコーンSH 3775M : 東レ・ダウコーニング・シリコーン社製) | 3. 0 |
| ボタン抽出物 (ファルコレックスボタンピE : 一丸ファルコス社製) | 0. 5 |
| コウジ酸 | 2. 0 |
| カミツレ抽出物 (カミツレ抽出液 : 丸善製薬社製) | 0. 1 |
| 酸性ヘテロ多糖類 ³⁾ | 0. 1 |
| ヒアルロン酸ナトリウム | 0. 1 |
| d1- α -トコフェロール | 2. 0 |
| 硫酸マグネシウム | 0. 1 |
| エタノール | 5. 0 |
| グリセリン | 2. 0 |
| ニコチン酸アミド | 2. 0 |
| L-アルギニン | 0. 2 |
| 香料 | 0. 1 |
| 精製水 | バランス |

【0248】実施例4 (O/W型クリーム)

下記組成のクリームを常法に従って製造した。得られたクリームは保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果及びシミ・ソバカスの予防・改

善効果が相乗的に高められ、更に使用感及び乳化安定性においても良好な結果を示した。

【0249】

【表9】

| (成分) | (重量%) |
|---|-------|
| ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) 変性シリコーン (合成例9) | 3.0 |
| ステアリン酸 | 0.6 |
| セタノール | 0.4 |
| コレステロール | 1.0 |
| スクワラン | 10.0 |
| セラミド類似構造物質 ³⁾ | 1.0 |
| アスナロ抽出物 (アスナロ抽出液:一丸ファルコス社製) | 0.5 |
| アクリル酸系ポリマー (ペムラン TR-1 : B. F. グッドリッチ社製) | 0.2 |
| アクリル酸系ポリマー (カーボボール 980 : B. F. グッドリッチ社製) | 0.2 |
| キサンタンガム | 0.1 |
| ヒアルロン酸ナトリウム | 0.1 |
| L-アスコルビン酸リン酸エステルマグネシウム | 2.0 |
| ポリオキシエチレン (60) 硬化ヒマシ油 | 1.0 |
| 酸性ヘテロ多糖類 ⁴⁾ | 0.1 |
| 酢酸-d1-α-トコフェロール | 2.0 |
| エタノール | 5.0 |
| グリセリン | 5.0 |
| L-アルギニン | 0.4 |
| 香料 | 0.1 |
| 精製水 | バランス |

【0250】実施例5 (W/O型クリーム)

下記組成のクリームを常法に従って製造した。得られたクリームは保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果及びシミ・ソバカスの予防・改

善効果が相乗的に高められ、更に使用感及び乳化安定性においても良好な結果を示した。

【0251】

【表10】

| (成分) | (重量%) |
|---|-------|
| ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) 変性シリコーン (合成例9) | 3.0 |
| ジメチルポリシロキサン (シリコーンKF-96A(6cs) : 信越化学工業社製) | 5.0 |
| ジメチルポリシロキサン・メチルポリオキシエチレン共重合体 (シリコーンSH3775M:東レ・ダウコーニング・シリコーン社製) | 3.0 |
| 環状シリコーン (シリコーンSH-244, SH-245又はHS-244とHS-245の 3:2 (重量比) 混合物:東レ・ダウコーニング・ シリコーン社製) | 5.0 |
| セラミド類似構造物質 ²⁾ | 3.0 |
| オランダカラシ抽出物 (オランダカラシ抽出液BG: 丸善製薬社製) | 0.5 |
| アルブチン | 2.0 |
| 茶抽出物 (緑茶リキッド:一丸ファルコス社製) | 0.5 |
| d1-α-トコフェロール | 0.1 |
| マロニエ抽出物 (マロニエ抽出液BG: 丸善製薬社製) | 0.5 |

| | |
|----------------------------|------|
| 米胚芽油抽出物（オリザオイルS-1：オリザ油化社製） | 0.5 |
| 硫酸マグネシウム | 0.5 |
| 酸性ヘテロ多糖類 ⁹⁾ | 0.5 |
| キナ抽出物（キナ抽出液：丸善製薬社製） | 0.1 |
| エタノール | 5.0 |
| グリセリン | 5.0 |
| L-アルギニン | 0.4 |
| 香料 | 0.1 |
| 精製水 | バランス |

【0252】実施例6（エッセンス）

下記組成のエッセンスを常法に従って製造した。得られたエッセンスは保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果及びシミ・ソバカスの予

| (成分) | (重量%) |
|--|-------|
| 共重合体（合成例10） | 2.0 |
| セラミド ¹⁾ | 1.0 |
| スギナ抽出物（スギナ抽出液BG：丸善製薬社製） | 0.5 |
| アクリル酸系ポリマー (ペムラン TR-2 : B. F. グットリッチ社製) | 0.2 |
| アクリル酸系ポリマー (カーボポール981 : B. F. グットリッチ社製) | 0.2 |
| キサンタンガム | 0.1 |
| ヒアルロン酸ナトリウム | 0.1 |
| アルブチン | 2.0 |
| クエン酸ナトリウム | 1.0 |
| 酸性ヘテロ多糖類 ⁹⁾ | 0.1 |
| イチョウ抽出物（イチョウ葉抽出液BG：丸善製薬社製） | 0.5 |
| エタノール | 5.0 |
| 1, 3-ブチレングリコール | 2.0 |
| L-アルギニン | 0.4 |
| 香料 | 0.1 |
| 精製水 | バランス |

【0254】実施例7（ローション）

下記組成のローションを常法に従って製造した。得られたローションは保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果及びシミ・ソバカスの予

| (成分) | (重量%) |
|-----------------------------------|-------|
| 共重合体（合成例11） | 2.0 |
| セラミド類似構造物質 ³⁾ | 3.0 |
| ハマメリス抽出物 ⁴⁾ | 0.5 |
| ヒアルロン酸ナトリウム | 0.1 |
| 牛胎盤抽出物（ビオファルコCP-12 : 一丸ファルコス社製） | 1.0 |
| アルテア抽出物（ファルコレックスアルテア : 一丸ファルコス社製） | 0.2 |
| ポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油 | 1.0 |
| 酸性ヘテロ多糖類 ⁹⁾ | 0.1 |
| クエン酸ナトリウム | 1.0 |
| エタノール | 5.0 |
| グリセリン | 0.5 |

防・改善効果が相乗的に高められ、更に使用感及び乳化安定性においても良好な結果を示した。

【0253】

【表11】

防・改善効果が相乗的に高められ、更に使用感及び乳化安定性においても良好な結果を示した。

【0255】

【表12】

| | |
|------------------------------|------|
| センブリ抽出物 (センブリ抽出リキッド: 丸善製薬社製) | 0.5 |
| L-アルギニン | 0.2 |
| 香料 | 0.1 |
| 精製水 | バランス |

【0256】実施例8 (パック剤)

下記組成のパック剤を常法に従って製造した。得られたパック剤は保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果及びシミ・ソバカスの予防・改

善効果が相乗的に高められ、更に使用感及び乳化安定性においても良好な結果を示した。

【0257】

【表13】

| (成分) | (重量%) |
|-----------------------------------|-------|
| 共重合体 (合成例12) | 2.0 |
| ジプロピレングリコール | 3.0 |
| セラミド ¹⁾ | 1.0 |
| ポリエチレングリコール | 3.0 |
| 1, 3-ブチレングリコール | 1.0 |
| アクリル酸系ポリマー (セピゲル305; セピック社製) | 3.0 |
| ポリビニルアルコール | 12.0 |
| 乳酸 | 0.5 |
| アロエ抽出物 (アロエ抽出液: 丸善製薬社製) | 0.1 |
| 牛胎盤抽出物 (ビオファルコCP-12: 一丸ファルコス社製) | 1.0 |
| アルテア抽出物 (ファルコレックスアルテア: 一丸ファルコス社製) | 0.2 |
| 酸性ヘテロ多糖類 ²⁾ | 0.1 |
| クエン酸ナトリウム | 1.0 |
| グリセリン | 0.5 |
| オトギリソウ抽出物 (オトギリソウ抽出液: 丸善製薬社製) | 0.5 |
| L-アルギニン | 0.2 |
| エタノール | 0.1 |
| 香料 | 0.1 |
| 精製水 | バランス |

【0258】実施例9 (O/W型乳液)

実施例2において、ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) 変性シリコーンのかわりに合成例13の共重合体を用いる以外は、実施例2と同様にしてO/W型乳液を製造した。得られた乳液は保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果及びシミ・ソバカスの予防・改善効果が相乗的に高められ、更に使用感及び乳化安定性においても良好な結果を示した。

【0259】実施例10 (O/W型乳液)

実施例2において、ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) 変性シリコーンのかわりに合成例14の共重合体を用いる以外は、実施例2と同様にしてO/W型乳液を製造した。得られた乳液は保湿効果、肌荒れの予防・改

善効果、肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果及びシミ・ソバカスの予防・改善効果が相乗的に高められ、更に使用感及び乳化安定性においても良好な結果を示した。

【0260】実施例11 (O/W型乳液)

実施例2において、ポリ (N-プロピオニルエチレンイミン) 変性シリコーンのかわりに合成例15の共重合体を用いる以外は、実施例2と同様にしてO/W型乳液を製造した。得られた乳液は保湿効果、肌荒れの予防・改善効果、肌のはり・弾力の衰え・顔色のくすみ等の予防・改善効果、シワ形成の予防・改善効果及びシミ・ソバカスの予防・改善効果が相乗的に高められ、更に使用感及び乳化安定性においても良好な結果を示した。